



Universidad
de Huelva

Origen y características de las partículas finas y ultrafinas en el aire ambiente de Huelva

Tesis Doctoral

Rocío Fernández Camacho

Huelva 2011



ORIGEN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS FINAS Y ULTRAFINAS EN EL AIRE AMBIENTE DE HUELVA

TESIS DOCTORAL

Rocío Fernández Camacho

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el marco de dos unidades asociadas al CSIC:

Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica”

Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO), Universidad de Huelva

Unidad Asociada CSIC-AEMET “Estudios de Contaminación Atmosférica”

Centro de Investigación Atmosférica de Izaña

Huelva, 2011

ORIGEN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS FINAS Y ULTRAFINAS EN EL AIRE AMBIENTE DE HUELVA

Memoria presentada por Rocío Fernández Camacho, para optar al grado de Doctora, en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Huelva bajo la dirección de los Doctores Sergio Rodríguez González y Jesús Damián de la Rosa Díaz.

Huelva, a 31 de Mayo de 2011

Doctorando:

Rocío Fernández Camacho

Directores de Tesis:

Dr. Sergio Rodríguez González

Investigador de la Universidad de Huelva y de la Agencia Estatal de Meteorología

Dr. Jesús Damián de la Rosa Díaz

Profesor Titular de Universidad del Área de Geoquímica Ambiental del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva

AGRADECIMIENTOS

Resulta muy difícil poder expresar con palabras el agradecimiento que siento por todas las personas que de alguna manera han contribuido al desarrollo de este trabajo. Siento la necesidad de agradecerles todo el apoyo que me han dado.

En primer lugar tengo palabras de agradecimiento a mis directores de tesis por todos los conocimientos que me han aportado. Al Dr. Jesús Damián de la Rosa Díaz, por haber creído en mí y darme la oportunidad de incorporarme al grupo y demostrarme cada día su confianza. Al Dr. Sergio Rodríguez González, por su entusiasmo y calidad como investigador. Ambos son un ejemplo a seguir para mí por su dedicación y su valía dentro del mundo de la investigación. Gracias por el permanente trabajo en equipo, desde el respeto, donde la experiencia profesional y visión de cada uno, ha significado para mí una fuente permanente de inspiración.

Agradezco también el trabajo comprometido y cohesionado de mis compañeras, la Dra. Ana M. Sánchez de la Campa y Yolanda González Castanedo, miembros de la Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica” de la Universidad de Huelva. Junto con Marisa y Elisa (técnicos de Laboratorio) han sido mis compañeras de ruta en los distintos proyectos de investigación desarrollados, sintiéndome afortunada por haber podido trabajar con entusiasmo, dedicación y cariño rodeada de ellas.

Agradezco también al personal del Centro de Investigación Atmosférica de Izaña, Tenerife, de la Agencia Estatal de Meteorología, particularmente a Javier Abreu, que durante mi estancia allí, en Junio de 2008, me ayudó a aprender las técnicas de calibración y mantenimiento del UCPC y MAAP.

También tengo que agradecer al grupo del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Barcelona, especialmente al profesor Xavier Querol, al Dr. Andrés Alastuey, la Dra. Mar Viana y el resto de componentes del grupo, el haberme acogido durante mi estancia allí, en Junio de 2009, para la determinación de carbono elemental (EC) en el analizador OC-EC Sunset.

A Juan Contreras, Francisca Godoy (Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía), y a Antonio Lozano y el personal técnico de EGMASA por todas las facilidades técnicas y operativas recibidas durante la ejecución de este tesis doctoral.

Al Instituto CIDERTA de la Universidad de Huelva, especialmente a María Jesús Vilchez, por haberme facilitado algunos de los datos analíticos necesarios para la realización del estudio.

Al Servicio de Movilidad y Tráfico del Ayuntamiento de Huelva, por proporcionar los datos de tráfico necesarios para el trabajo.

A los miembros del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva por crear un ambiente de trabajo positivo así como otros tantos compañeros de los que me llevo una grata amistad. A todos, gracias por vuestros preciados consejos y gratos momentos.

Especialmente, quiero dar las gracias a mi familia, a mis padres que me inculcaron los valores y principios básicos que me han orientado en mi vida personal y profesional y a mi hermano por su apoyo en mis decisiones, y sus palabras de ánimo para seguir adelante. Así también, me siento profundamente orgullosa y agradecida a mi marido Antonio, que me ha dado la oportunidad de crecer aún más y desarrollarme como persona y me ha estimulado para conseguir las metas propuestas.

Esta tesis ha sido desarrollada en el marco de varios proyectos de investigación:

- *Estudio sobre la formación y transporte del aerosol atmosférico regional en Andalucía Occidental (AER-REG, P07-RNM-03125; Consejería de Innovación, Ciencia y Empresas de la Junta de Andalucía).*

- *Equipo de Investigación Multidisciplinar sobre Cambios Climáticos Graduales y Abruptos y sus Efectos Medioambientales (GRACCIE, CSD2007-00067; Ministerio de Ciencia e Innovación de España).*
- *Evaluación integral del impacto de las emisiones de partículas de los automóviles en la calidad del aire urbano (EPAU, B026/2007/3-10.1; Ministerio de Medio Ambiente)*
- *Caracterización físico-química y modelo de dispersión de alta resolución de metales derivados de emisiones industriales. Sistema Integrado de Modelización de Calidad del Aire en Andalucía (SIMAND, P07-RNM-02729; Consejería de Innovación, Ciencia y Empresas de la Junta de Andalucía).*

El trabajo se ha desarrollado mayoritariamente en la Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica” de la Universidad de Huelva. Parte del trabajo fue realizado en el Centro de Investigación Atmosférica Izaña, de la Agencia Estatal de Meteorología, durante una estancia en Junio de 2008 y en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Barcelona, durante otra estancia realizada en Junio de 2009.

*A mis padres
y Antonio*

RESUMEN

Numerosos estudios epidemiológicos realizados durante las dos últimas décadas han demostrado que en áreas urbanas se observa una clara asociación entre la concentración en masa de partículas con diámetro aerodinámico inferior a 10 y 2.5 μm (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente) y la morbilidad cardiovascular y respiratoria (WHO, 2005). Estudios más recientes apuntan a que algunos de los efectos cardiovasculares atribuibles a la exposición a $\text{PM}_{2.5}$ pueden ser debidos a la implicación de las partículas ultrafinas (diámetro menor a 0.1 μm). En áreas urbanas, entre el 80 y 90 % del total de partículas presentes en el aire ambiente son ultrafinas, en términos de número de partículas. Sin embargo, la contribución de estas partículas a la masa de $\text{PM}_{2.5}$ es inferior al 10%, pues son las partículas de la moda de acumulación (0.1 – 1 μm) las que más contribuyen. Por este motivo, ni el PM_{10} ni el $\text{PM}_{2.5}$ son parámetros adecuados para monitorizar las concentraciones de partículas ultrafinas, las cuales son con frecuencia monitorizadas midiendo el número total de partículas con tamaño superior a un diámetro determinado (generalmente entre 3 y 10 nanómetros). La contaminación del aire urbano por partículas ultrafinas se ha convertido en motivo de preocupación, hasta el punto de que en diversos informes emitidos por grupos de trabajo internacionales (Comisión Europea, Organización Mundial de la Salud o Naciones Unidas) se recomienda el emprender acciones que permitan aumentar los conocimientos sobre las fuentes de partículas ultrafinas y los efectos adversos ligados a esta forma de contaminación.

Los conocimientos sobre partículas ultrafinas y calidad de aire urbano han experimentado un aumento significativo en la última década. Sin embargo, quedan aún

importantes lagunas o incertidumbre. La mayoría de estudios se han centrado en las emisiones de los automóviles y en los procesos de formación de nuevas partículas en condiciones de aire limpio. Sin embargo, la contribución de otras fuentes de emisión a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente o la influencia de las condiciones de dispersión y condiciones meteorológicas en los procesos de formación de nuevas partículas en áreas donde se emiten precursores no ha sido investigada en detalle.

En este trabajo se presenta un estudio sobre el origen y características de las partículas finas y ultrafinas en el aire ambiente de la ciudad industrial de Huelva. Este estudio se plantea como objetivos generales: i) identificar las fuentes y procesos que contribuyen a los niveles de partículas ultrafinas y black carbon en Huelva, como ejemplo de una ciudad con un alto grado de industrialización, ii) cuantificar la contribución de estas emisiones a los niveles de partículas ultrafinas y iii) evaluar la relación existente entre contaminación por partículas ultrafinas y composición química de las partículas $PM_{2.5}$.

Este trabajo se basa en datos de número de partículas (por unidad de volumen de aire) con tamaño superior a 2.5 nm (N), concentraciones de black carbon (BC), niveles y composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$, concentraciones de contaminantes en fase gas y parámetros meteorológicos, medidos durante varios años en una estación de fondo urbano ubicada al Norte de Huelva (Campus Universitario El Carmen), que dista a 7 y 14 km de los dos Polígonos Industriales ubicados al Sur de la ciudad, Punta del Sebo y Nuevo Puerto, respectivamente.

Las fuentes que más contribuyen a los niveles y composición de las partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Huelva son las que generalmente se observan en otras ciudades europeas: combustión de hidrocarburos pesados en actividades industriales (30% del PM_{10} y 26% del $PM_{2.5}$), emisiones de automóviles (17% del PM_{10} y 43% del $PM_{2.5}$), materia mineral (35% del PM_{10} y 18% del $PM_{2.5}$) y sal marina (6% del PM_{10} y 1% del $PM_{2.5}$). De hecho los niveles medios de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Huelva durante el periodo de estudio (~ 40 y $\sim 20 \mu g \cdot m^{-3}$, respectivamente) no difieren mucho de los que se suelen observar en muchas ciudades españolas y europeas.

Tal como ya se habían puesto de manifiesto en estudios previos, las concentraciones medias de determinados metales trazas (algunos tóxicos) como As, Cu, Bi, Zn, Pb, Cd y

Se son altas con respecto a las que se registran en otras áreas urbanas. De hecho durante 2005, la concentración media anual de As ($10.59 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) fue superior al valor objetivo establecido por la legislación EU. Además, durante el periodo de estudio se registraron varios episodios de concentraciones muy altas de As, con medias diarias entre 20 y $60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. La principal fuente de estos metales son las emisiones de la Fundición de Cobre ubicada al Sur de la ciudad. La contribución de las emisiones de esta Fundición de Cobre a los niveles de PM es muy baja: 8% del PM_{10} y 6% del $\text{PM}_{2.5}$. Sin embargo, estas emisiones son la única fuente que da lugar a altas concentraciones de metales medioambientalmente tóxicos (As, Zn, Cd, Pb....).

Las emisiones de los automóviles son la principal fuente de partículas de black carbon (BC). Las concentraciones de BC experimentaron un marcado ciclo semanal muy correlacionado con el de los óxidos de nitrógeno (NO_x), con máximos durante las mañanas (07:00 – 09:00 h) y tardes (18:00 – 20:00 h) de los días laborables y valores bajos y poco variables durante los fines de semana. Las concentraciones de BC muestran una evolución paralela a la de el ratio “intensidad de tráfico rodado/velocidad del viento”, lo cual indica que las emisiones frescas de los automóviles y las condiciones de ventilación, modulan las variaciones en las concentraciones de este tipo de partículas.

Las partículas ultrafinas (N) también presentaron marcados ciclos semanales. Sus concentraciones experimentaron un drástico incremento durante las mañanas de los días laborables (07:00 - 09:00 h) como consecuencia de las emisiones de los automóviles, y alcanzaron un marcado máximo durante las horas centrales del día (11:00 – 17:00 h) relacionado con emisiones industriales. Este máximo está asociado al desarrollo de la circulación de brisa “mar a tierra” y fue observado tanto durante días laborables como en fines de semana. Esta circulación de brisa de mar a tierra hace que los penachos industriales (emitidos en la costa) sean transportados tierra adentro durante las horas centrales del día, dando lugar a fumigaciones sobre la ciudad de Huelva y a que, en consecuencia, se registren altas concentraciones de SO_2 , partículas ultrafinas y As, Cu, Zn, Se, Bi, Pb y P durante las horas centrales del día (11:00 - 17:00 h).

Con la finalidad de identificar las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas (N), se estudió la relación entre las

concentraciones de N y de BC, y se dividió a N en dos componentes ($N = N1 + N2$) usando la pendiente mínima entre ambos parámetros ($6.9 \cdot 10^6$ partículas/ng BC). La componente N1, que mostró valores altos durante las mañanas y las tardes de los días laborables, representa a las emisiones mínimas de los escapes de automóviles, más específicamente, emisiones de material carbonoso (black carbon e hidrocarburos condensados) y determinados compuestos que nuclean/condensan inmediatamente tras su entrada en el aire ambiente. La componente N2 correlaciona con el SO_2 y da cuenta de los procesos de formación de nuevas partículas debido a la nucleación y crecimiento hasta tamaños detectables (≥ 2.5 nm). Cada día, las mayores concentraciones de N2 se registraron durante el periodo de 11:00 - 17:00 h, bajo el régimen de brisa mar a tierra, cuando se observaron aumentos simultáneos en la velocidad del viento y en las concentraciones de N2, SO_2 y O_3 . Este comportamiento es atribuido a la formación de nuevas partículas durante el transporte tierra adentro de los penachos industriales. La nucleación debida a la foto-oxidación del SO_2 parece jugar un papel clave. Durante la mañana de días laborables, cuando las partículas ultrafinas están ligadas a las emisiones de los automóviles, N presentó un valor medio de 27000 cm^{-3} , siendo la contribución de N1 y N2 del 35% y 65%, respectivamente. Durante este periodo, N2 está relacionada con procesos de formación de nuevas partículas (por nucleación y condensación de compuestos gaseosos de azufre e hidrocarburos) durante la dilución y enfriamiento de los gases emitidos por el escape de los automóviles. Durante las horas centrales del día (11:00 - 17:00 h), cuando N alcanzó un valor medio de 39000 cm^{-3} , N2 contribuyó con un 80% a N. Los resultados obtenidos muestran que hay una fuerte asociación entre N2 y el SO_2 y que por lo tanto las emisiones industriales de este gas precursor pueden dar lugar a concentraciones elevadas de partículas ultrafinas a varios kilómetros (decenas) del foco emisor.

Mediante técnicas de modelización en receptor y los datos de concentraciones de partículas ultrafinas y composición del $PM_{2.5}$, se realizó un estudio de contribución de fuentes. Estas técnicas tan solo identificaron dos fuentes importantes de partículas ultrafinas: i) las emisiones de los escapes de los automóviles, en las que las partículas ultrafinas aparecen relacionadas con compuestos carbonosos, incluido el black carbon, y ii) emisiones industriales, en las que las partículas ultrafinas aparecen relacionadas con sulfato, amonio y numerosos metales traza (As, Pb, Cd, V, Ni, Zn, Bi, Sn y P)

relacionados con las emisiones de la Fundición de Cobre, la industria de ácido fosfórico y fertilizante, y la refinería presentes en el área de estudio. En término medio, las emisiones de los automóviles y de la industrial contribuyeron con un $50 \pm 9\%$ y $44 \pm 7\%$ en término medio a N, respectivamente. Las emisiones industriales son la primera causa de episodios de altas concentraciones de partículas ultrafinas en Huelva. Durante episodios en los que los valores medios diarios de partículas ultrafinas se encontraron entre los percentiles 100 y 70 ($50000 - 25500 \text{ cm}^{-3}$), la fuente que más contribuyó fue la industrial, aportando un 49%, mientras que los automóviles contribuyen con un 30%. Cuando los valores medios diarios oscilaron entre los percentiles 50 y 1 ($14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$), los automóviles aportaron un 60%, y la industria un 30% de partículas ultrafinas.

Los niveles de partículas ultrafinas y su grado de asociación con la composición del $\text{PM}_{2.5}$ observados en Huelva muestran algunas diferencias con respecto a los que se observan en otras ciudades europeas. En Huelva, al igual que en otras áreas urbanas, los automóviles dan lugar a altas concentraciones de partículas ultrafinas y black carbon durante las horas matinales y vespertinas. Sin embargo, el “cóctel industrial” con altas concentraciones de SO_2 , partículas ultrafinas, As, Cu, Zn, Se, Bi, Pb y P observado durante las horas centrales del día (14:00 - 17:00 h), debido a las fumigaciones de los penachos transportados por la brisa mar a tierra, es una peculiaridad de Huelva. El impacto industrial es tal que, las concentraciones de As, Cu, Cd, Zn y Bi son entre 3 y 5 veces superiores a las que se registran entre otras ciudades europeas, mientras que las concentraciones de partículas ultrafinas durante las horas centrales del día son el doble de las que se registran en muchas urbes de Europa, a pesar de que las concentraciones de BC en Huelva son aproximadamente la mitad de las que se observan en otras urbes. Las altas tasas de formación de nuevas partículas ultrafinas, debido a las emisiones industriales de precursores gaseosos, hacen que los ratios N/BC en Huelva bajo el régimen de brisa mar a tierra (cuando toma valores de N/BC: $50 - 125 \cdot 10^6$ partículas/ng BC) sean entre 3 y 5 veces mayores a los que se observan generalmente en otras ciudades (N/BC: $15 - 25 \cdot 10^6$ partículas/ng BC).

La contaminación atmosférica por partículas ultrafinas se ha convertido en motivo de preocupación, debido a sus potenciales efectos en la salud. Numerosos estudios apuntan a los automóviles como la principal fuente de contaminación por partículas ultrafinas en aire urbano. Sin embargo, los resultados de este estudio ponen de manifiesto que

determinadas emisiones industriales representan una fuente muy importante de partículas ultrafinas.

ABSTRACT

Epidemiological studies performed during the last two decades showed that in urban areas there is a close relationship between the mass concentration of particles smaller than 10 and 2.5 μm aerodynamic diameter (PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$, respectively) and cardiovascular and respiratory morbidity and mortality (WHO, 2005). More recent studies are elucidating that some of the cardiovascular effects attributed to exposure to $\text{PM}_{2.5}$ may be due to the involvement of ultrafine particles (diameter smaller than 0.1 μm). Because of their very small size, ultrafine particles typically accounts for 80 - 90% of total number concentrations and for less than 10% of the $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration. Most of the $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations ($\geq 90\%$) occur in the accumulation mode (0.1 – 1 μm). As consequence ultrafine particles are not properly monitored with PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ as air quality assessment metrics. The total number concentration of particles coarser than a given size (usually 3 or 10 nanometres) is frequently used as metric representative of ultrafine particles concentration. Urban air pollution by ultrafine particles is becoming in a topic of interest. In several reports issued by international working groups (European Commission, World Health Organization or United Nations) it has been recommended to undertake actions to increase our knowledge on the sources and adverse effects linked to ultrafine particles.

Our knowledge on ultrafine particles and urban air quality has experienced a significant increase during the last decade. However, some issues require more in-depth investigation. For example, most of studies on ultrafine particles in urban air have focused on vehicle exhaust emissions and on new particle formation under “clean”

ambient air conditions. The contribution of other types of emission sources, or the influence of meteorological and dispersion conditions of aerosol precursor plumes on ultrafine particle formation in ambient air, has not been investigated in depth.

In this work, a study on air quality impairment by ultrafine particles pollution in Huelva city is presented. The objectives are: i) identifying the sources and processes that contribute to ultrafine particle and black carbon concentrations in Huelva (as an example of highly industrialized city), ii) quantifying the contributions of industrial emissions on the ultrafine particles concentrations, and iii) study the degree of association between ultrafine particles concentration and PM_{2.5} chemical composition.

The study is based on measurements of the number of particles coarser than 2.5 nm (N), black carbon concentrations (BC), chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5}, gaseous pollutants and meteorological parameters monitored during several years in an urban background station. The measurement site is placed at 7 km and 14 km distant to the two industrial states placed at the South of the city.

The main sources of PM₁₀ and PM_{2.5} are similar to those typically observed in other Spanish cities: combustion of heavy fuels in industrial activities (30% of PM₁₀ and 26% of PM_{2.5}), vehicle exhaust emissions (17% of PM₁₀ and 43% of PM_{2.5}), mineral dust (35% of PM₁₀ and 18% of PM_{2.5}) and sea salt (6% of PM₁₀ and 1% of PM_{2.5}). In fact, mean PM₁₀ and PM_{2.5} levels in Huelva during the study period (~40 and ~20 µg·m⁻³, respectively) did not differ significantly from those typically observed in many Spanish and European cities.

Mean concentrations of some trace metals such as As, Cu, Bi, Zn, Pb, Cd and Se are higher than those typically recorded in other urban areas. In fact, during 2005, the annual average concentration of As (10.59 ng·m⁻³) was higher than the target value established by the EU Air Quality Directives (6 ng·m⁻³). In fact, several episodes of very high concentrations of As (daily averages between 20 and 60 ng·m⁻³) were recorded during the study period. The main sources of these metals are the emissions of the Copper Smelter located at the South of the city, even if the contribution of this source to the bulk particulate matter concentrations is very low: 8% of PM₁₀ and 6% of PM_{2.5}.

Vehicle exhaust emissions are the main source of black carbon (BC) particles. Concentrations of BC and NO_x showed a marked weekly cycle, with high levels during the morning and evening rush hours of working days. The observed correlated evolution of BC and of “road-traffic intensity / wind speed” ratio indicates that fresh vehicle exhaust emissions and the dilution / ventilation conditions modulate BC variations.

Ultrafine particle concentrations (N) experienced an abrupt increase during the morning rush hours of the working days (07:00 – 09:00 h) due to the vehicle exhaust emissions. The highest N concentrations were recorded during the central part of the daylight (11:00 – 17:00 h). This maximum in N is associated the inland sea breeze blowing and was observed both during working days and weekends. This coastal sea breeze blowing results in the inland transport of the industrial plumes emitted in the shore, in fumigations over the study city and in high concentrations of SO₂, ultrafine particles, As, Cu, Zn, Se, Bi, Pb and P during the central part of the daylight (11:00 – 17:00 h).

In order to identify the sources and processes affecting ultrafine particle concentrations, N was split in two components ($N = N1 + N2$) by using the minimum slope observed in the N versus BC plot ($6.9 \cdot 10^6$ particles/ng BC). Component N1 showed high values during the morning and evening rush hours on working days. It accounts for vehicle exhaust emissions of carbonaceous material and may also include compounds that nucleate / condensate immediately after the emission. Component N2 is correlated with SO₂ and accounts for new particle formation due to nucleation and particle growth to detectable sizes (≥ 2.5 nm). Every day, the highest N2 concentrations were recorded during the 11:00 – 17:00 h period, when the inland breeze blowing resulted in simultaneous increases in wind speed and in the concentrations of N2, SO₂ and O₃. This behavior is attributed to new particle formation in the inland sea breeze airflow due to photo-oxidation of gaseous aerosol precursors and the subsequent nucleation/condensation of oxidized vapors, with SO₂ being a key component. During the morning rush hours, when ultrafine particles are attributed to vehicle exhaust emissions and about 27000 cm^{-3} are typically observed, the contribution of N1 and N2 accounted for 35% and 65% of N, respectively. In this period, N2 is associated with new particle formation during the dilution and cooling of vehicle exhaust emissions. In the 11:00 – 17:00 h period, when about 39000 cm^{-3} are typically observed, the contribution of N2 accounted for 80% of N. The results show that there is a strong

association between N₂ and SO₂. Therefore, industrial emissions of this gaseous precursor may lead to high concentrations of ultrafine particles several kilometers (tens) of the emitting source.

Receptor modeling techniques applied to the particle number concentration and PM_{2.5} chemical composition data set, evidenced that there are two main sources of ultrafine particles: i) vehicle exhaust emissions, with a profile including ultrafine particles and carbonaceous compounds (including black carbon), and ii) industrial emissions, with a profile that includes ultrafine particles, sulphate, ammonium and trace metals (As, Pb, Cd, V, Ni, Zn, Bi, Sn and P) linked to the emissions from the Copper Smelter factory, fertilizer and phosphoric acid production plant and oil refinery present in our study area. Vehicle exhaust and industrial emissions accounted for $50 \pm 9\%$ and $44 \pm 7\%$ of N as average during the whole study period, respectively. Industrial emissions were the main cause of high N concentrations in Huelva. When daily mean levels of N were within the percentiles 100th and 70th ($50000 - 25500 \text{ cm}^{-3}$), the industrial and vehicle exhaust emissions accounted for 49 and 30%, respectively. During events when daily mean N values were within the percentiles 50th and 1st ($14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$), vehicle emissions accounted for 60% of N, being only the 30% of N linked to industrial emissions.

Levels of ultrafine particles levels and their correlation with PM_{2.5} composition in Huelva shows some differences with those observed in other European cities. In Huelva, as in other urban areas, vehicle exhaust emissions give rise to high ultrafine particles and black carbon concentrations during the morning and evening. However, the “cocktail” of high concentrations of ultrafine particles, SO₂, As, Cu, Cd, Zn and Pb were recorded during the central part of daylight, due to the fumigation of industrial plumes, is a specific feature of Huelva. Because the impact of these industrial emissions, during the inland sea breeze blowing period, concentrations of As, Cu, Cd, Zn and Bi in Huelva 3 to 5 times higher than those observed in other European cities, whereas ultrafine particles concentrations in this period are 2 twice those observed in many other conurbation, even if BC levels in Huelva are significantly lower. Because of the high industrial emission rates of gaseous precursors, the N/BC ratios in Huelva under breeze circulation ($50 - 150 \cdot 10^6 \text{ particles / ng BC}$) are 3 to 5 times higher than those observed in other cities ($15 - 25 \cdot 10^6 \text{ particles / ng BC}$).

Urban air pollution due to ultrafine particles is becoming a topic of interest because of its potential impact on human health. Most of studies in urban areas have focused on vehicle exhaust emissions. The results of this study show that some industrial emissions are a major source of ultrafine particles.

ÍNDICE**CAPÍTULO 1: Introducción**

1.1. Origen y características del material particulado atmosférico	1-1
1.1.1. Fuentes de material particulado	1-1
1.1.2. Efectos de la contaminación por material particulado	1-3
1.1.3. Procesos microfísicos	1-7
1.2. Partículas ultrafinas y calidad del aire	1-10
1.3. Antecedentes y contexto	1-18

CAPÍTULO 2: Objetivos

2.1. Contexto y objetivos de la tesis	2-1
2.2. Estructura de la tesis	2-3

CAPÍTULO 3: Metodología

3.1. Área de estudio	3-1
3.2. Datos experimentales	3-5
3.2.1. Niveles de PM ₁₀ y PM _{2.5}	3-5
3.2.2. Número de partículas y black carbon	3-6
3.2.3. Gases contaminantes, parámetros de tráfico y meteorología	3-11
3.3. Preparación de muestras y análisis	3-11
3.3.1. Composición química de partículas	3-11
3.3.1.1. Tratamiento de las muestras	3-11
3.3.1.2. Composición química	3-13
3.3.2. Muestreo con resolución horaria y análisis PIXE	3-16
3.3.3. Contribución de fuentes	3-17
3.4. Interpretación del origen de las masas de aire	3-19

CAPÍTULO 4: Caracterización geoquímica de las emisiones derivadas de una Fundición de Cobre con impacto en un área urbana del Suroeste de España

4.1. Resumen	4-1
4.2. Introducción	4-2
4.3. Área de estudio	4-4
4.4. Metodología	4-5
4.4.1. Muestreo y medidas	4-5
4.4.2. Tratamiento y análisis de muestras	4-6
4.4.3. Origen de las masas de aire	4-7
4.5. Resultados y Discusión	4-8
4.5.1. Niveles de material particulado y gases contaminantes	4-8
4.5.2. Composición química de las partículas PM ₁₀ y PM _{2.5}	4-13
4.5.3. Contribución de fuentes	4-17
4.5.4. Episodios de impacto de emisiones desde la Fundición de Cobre	4-22
4.6. Conclusiones	4-25

CAPÍTULO 5: Formación de partículas ultrafinas bajo régimen de brisa en un ámbito urbano industrial en el Suroeste de Europa

5.1. Resumen	5-1
5.2. Introducción	5-2
5.3. Metodología	5-6
5.3.1. Área de estudio	5-6
5.3.2. Medidas	5-7
5.3.2.1. Partículas	5-8
5.3.2.2. Datos adicionales	5-11
5.4. Resultados y Discusión	5-11
5.4.1. Aerosoles absorbentes	5-11
5.4.2. Evolución diaria	5-12
5.4.3. Relación entre el número de partículas y black carbon	5-15

5.4.4. Fuentes de partículas ultrafinas	5-18
5.4.4.1. Componentes de partículas ultrafinas	5-18
5.4.4.2. Identificación de fuentes	5-20
5.4.5. Contribuciones a las concentraciones de partículas ultrafinas	5-26
5.5. Resumen y conclusiones	5-29

CAPÍTULO 6: Contribución de fuentes de partículas ultrafinas en la ciudad industrial de Huelva

6.1. Resumen	6-1
6.2. Introducción	6-2
6.3. Metodología	6-5
6.3.1. Área de estudio	6-5
6.3.2. Datos experimentales	6-6
6.3.2.1. Partículas ultrafinas, black carbon, PM ₁₀ y PM _{2.5}	6-6
6.3.2.2. Datos de gases contaminantes, meteorología y tráfico rodado	6-8
6.3.2.3. Composición química de partículas: muestreo en filtros	6-8
6.3.2.4. Composición química de partículas: muestras recogidas con streaker	6-9
6.3.3. Tratamiento de datos	6-10
6.3.3.1. Componentes de las partículas ultrafinas	6-10
6.3.3.2. Contribución de fuentes	6-11
6.4. Resultados y Discusión	6-12
6.4.1. Composición química de partículas	6-12
6.4.2. Influencia de las emisiones industriales en la composición y evolución diaria de partículas	6-14
6.4.3. Episodios de partículas ultrafinas	6-20
6.4.4. Partículas ultrafinas y finas: contribución de fuentes	6-23
6.5. Partículas ultrafinas: Huelva vs otras ciudades europeas	6-29
6.6. Análisis de lógica borrosa	6-31

6.7. Conclusiones	6-33
-------------------	------

<i>CAPÍTULO 7: Conclusiones</i>	7-1
--	------------

Referencias

Publicaciones

1. Introducción

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

1.1.1. Fuentes de material particulado

El material particulado atmosférico (PM), partículas en suspensión o aerosol atmosférico, es una mezcla compleja de sustancias en estado sólido y/o líquido suspendidas en el medio gaseoso atmosférico. El tamaño de estas partículas, que varía entre unos pocos nanómetros (nm) y decenas de micras (μm), y su composición química varía notablemente en función del origen y mecanismos de formación de éstas.

El PM es emitido por una amplia variedad de fuentes naturales y/o antropogénicas, las cuales pueden influir en las propiedades físicas (eg. tamaño, superficie específica, densidad) y composición química del mismo. En función de su mecanismo de formación, las partículas se pueden clasificar como primarias y secundarias. Se denominan partículas *primarias* a aquellas que son emitidas directamente a la atmósfera y *secundarias* a las que se forman en el aire mediante procesos de conversión de sus precursores gaseosos (SO_2 , NO_x , vapores orgánicos y NH_3) a partículas.

En el caso más general, el PM está constituido por materia mineral, sal marina, sulfato, nitrato, amonio, carbono elemental, black carbon, materia orgánica y un amplio espectro de elementos trazas. Las proporciones de estas especies varían en función de diversos factores, básicamente las fuentes presentes en el entorno (Seinfeld y Pandis, 1998).

Fuentes y procesos naturales contribuyen a la composición y carga de aerosoles. A escala global, dominan las emisiones de partículas naturales primarias, básicamente materia mineral emitida en regiones áridas o semi-áridas (Norte de África, Oriente Medio y Asia Central, Prospero et al., 2002) y sal marina (O'Dowd et al., 1997; IPCC, 2007). Las fuentes biogénicas emiten bio-aerosoles o residuos biológicos formados por restos vegetales, polen, esporas y microorganismos. El sulfato natural se forma a partir de la oxidación de gases como el SO₂ emitido por los volcanes o el dimetil sulfuro emitido por los océanos. El nitrato se origina a partir de la transpiración del suelo (Roelle et al., 2001) y los rayos (Price et al., 1997a,b). Las grandes áreas forestales (especialmente coníferas) son las responsables de los precursores de aerosoles orgánicos (Harrison et al., 2001), donde importantes cantidades de vapores orgánicos como isopreno o monopreno (Yu et al., 1999) se emiten durante la transpiración de las plantas.

A escala regional y local las emisiones antropogénicas juegan un papel muy importante, dominante en algunos casos, debido a que las fuentes de emisión están muy localizadas en entornos urbanos e industriales. Una fuente característica de partículas primarias de origen antropogénico es el tráfico rodado. El PM emitido por esta fuente se compone de materia mineral procedente del firme de rodadura y del desgaste de frenos y neumáticos (Schauer et al., 2006), y de partículas carbonosas (principalmente carbono elemental) y diversos metales traza (Sb, Sn, K, Pb, Br o Cl, entre otros, dependiendo de numerosos factores). Actividades industriales como la construcción, minería, fábricas cerámicas, cementeras y ladrilleras son también fuentes de PM primario de origen antropogénico, en las cuales una buena parte de las emisiones son fugitivas. La fundición y la combustión de carbón (cenizas volantes) también son fuentes importantes de PM primario de origen antropogénico, aunque la combustión de carbón en la última década ha disminuido considerablemente en zonas urbanas consecuencia del cambio del carbón por combustibles más limpios como butano o metano (Murphy et al., 2009).

El PM secundario de origen antropogénico está principalmente formado por sulfato, nitrato y carbono contenido en la fracción orgánica. El sulfato se forma a partir de precursores gaseosos como el SO₂, emitido por la combustión de carbón en plantas de generación de energía y otras actividades industriales. El nitrato es principalmente emitido por los automóviles y algunos procesos industriales. Las grandes extensiones de cultivos y la combustión de biomasa y combustibles fósiles constituyen importantes fuentes de precursores de vapores orgánicos de aerosoles orgánicos secundarios. Hidrocarburos aromáticos y no metanizados derivados del uso de la gasolina son precursores significativos de los aerosoles orgánicos (Odum et al., 1996, 1997a, 1997b). Estos vapores son emitidos (emisiones fugitivas) por medio de la evaporación de gasolina (Watson et al., 2001). Las actividades humanas también pueden dar lugar a bio-aerosoles antropogénicos. Las bacterias y los hongos generados en el reciclaje de residuos sólidos y plantas de compostaje constituyen un riesgo potencial para la salud (Marchand et al., 1995).

1.1.2. Efectos de la contaminación por material particulado

El interés en el estudio del material particulado atmosférico se debe a los diversos efectos adversos que éste provoca. El PM presenta efectos adversos en la salud humana, incrementando el riesgo de enfermedades respiratorias y cardiovasculares (eg. Pope et al., 1995a,b; Dockery y Pope, 1996). También afecta al clima terrestre (IPCC, 2007), reduce la visibilidad, tiene impacto negativo sobre los ecosistemas (Peters, 1973; WBG, 2000) y acelera el deterioro de los materiales de construcción (Laurenzi Tabasso y Marabelli, 1992; Alastuey, 1994).

- Efectos sobre la Salud: El PM actúa sobre la salud agravando las enfermedades de tipo respiratorio y cardiovascular, produciendo numerosos casos de hospitalizaciones y muertes prematuras por asma, bronquitis e infartos. Diversos estudios epidemiológicos (Schwartz, 1994; Dockery y Pope, 1996, WHO, 2006; Analitis et al., 2006) ponen de manifiesto la existencia de una relación directa entre los niveles de PM₁₀ (material particulado con diámetro < 10 µm; partículas torácicas) y el número de muertes y hospitalizaciones diarias debidas a enfermedades pulmonares y cardiovasculares. Otros trabajos (Pope et al., 2002)

muestran la relación entre la mortalidad por efecto del cáncer de pulmón y enfermedades cardiovasculares con los niveles de $PM_{2.5}$ (material particulado con diámetro $< 2.5 \mu m$; partículas alveolares). Diferentes estudios también analizan la relación entre las emisiones del tráfico y el cáncer de pulmón (Bhatia et al., 1998; Lipsett y Campleman, 1999; Ye et al., 1999) a partir de las emisiones de NO_2 (Cohen, 2000; Nyberg et al., 2000) y de SO_2 (Abbey et al., 1999). Hay autores que consideran las partículas ultrafinas (con diámetro $< 100 nm$) como las más peligrosas por su aparente mayor capacidad para eludir los mecanismos de defensa del sistema respiratorio y por su alto nivel de concentración en pequeños volúmenes de aire ambiente (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997). Hay estudios que manifiestan que tanto la fracción gruesa como la fina producen inflamación pulmonar (Becker et al., 2003; Dick et al., 2003) y que la fracción gruesa provoca bronquiokonstricción entre otros efectos (Dailey, 2002; Li et al., 2002; Brunekreef y Forsberg, 2005). Así, en el informe de 2003, la Organización Mundial de la Salud recomendó el desarrollo de la Directiva Europea de Calidad del Aire en lo referente a $PM_{2.5}$ y sugirió garantizar la vigencia de la normativa respecto al control de PM_{10} (WHO, 2003). Además, otros factores a considerar para evaluar los efectos negativos del PM sobre la salud humana es la composición química de aerosoles. La mayoría de estudios apuntan a que el mayor impacto en la salud lo origina compuestos altamente tóxicos y carcinogénicos como el carbono elemental (EC), compuestos orgánicos (OM, especialmente los hidrocarburos aromáticos policíclicos), sulfatos y nitratos y determinados metales (As, Cd, Fe, Zn y Ni (Wichmann y Petters, 2000; WHO, 2003). Es por esto por lo que la actual Directiva Europea de Calidad de Aire establece valores límites y valores objetivos para algunos metales traza como Pb ($500 ng \cdot m^{-3}$; 2008/50/CE), Ni ($20 ng \cdot m^{-3}$), As ($6 ng \cdot m^{-3}$) y Cd ($5 ng \cdot m^{-3}$); (2004/107/CE).

- Efectos sobre el Clima: El aerosol atmosférico juega un papel importante en el balance radiativo terrestre y en los procesos relacionados con la formación de nubes (Fig. 1.1). Los aerosoles son núcleos de condensación de agua, es decir, es necesaria la presencia de aerosoles sobre los que condense el vapor de agua, se formen las nubes y posteriormente, se produzcan las precipitaciones. Los aerosoles actúan como núcleo de condensación (CNN) en función de su tamaño y composición

(Pósfai y Molnár, 2000). Actúan como CNN las partículas hidrófilas como el sulfato, aerosol marino u otras sales hidrosolubles (Hudson y Da, 1996); ciertos compuestos orgánicos en determinadas ocasiones (Novakov y Penner, 1993; Riviera-Carpio et al., 1996) y partículas carbonosas (en principio hidrófobas) derivadas de la quema de biomasa (Van-Dinh et al., 1994; Novakov y Corrigan, 1996). Los efectos de los aerosoles en el clima derivan de sus propiedades físicas y químicas. Las partículas pueden ejercer un *efecto directo* sobre el balance radiativo terrestre. Los aerosoles pueden absorber o reflejar la radiación solar en función de su tamaño y composición. Los aerosoles hidrófilos como sulfatos y materia mineral producen un forzamiento radiativo negativo (enfrían la atmósfera) al reflejar la radiación solar. El carbono elemental produce un forzamiento radiativo positivo (calienta la atmósfera) porque absorbe la radiación infrarroja (IPCC, 2007). Los aerosoles también pueden ejercer un *efecto indirecto* en el balance radiativo, aumentando la densidad de los núcleos de condensación de las nubes, lo que resulta en una disminución del tamaño de las gotas de nubes y un aumento en la capacidad de dispersión de las nubes, disminuyendo la posibilidad de lluvia (Rosenfeld, 2000; Toon, 2000). Finalmente se reconoce también un *efecto semi-directo* debido a que la presencia de aerosoles de carbono elemental pueden absorber la radiación solar a cierta altura, disminuyendo la condensación de vapor de H₂O sobre los núcleos al incrementar ligeramente la temperatura (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Pósfai, 2003).

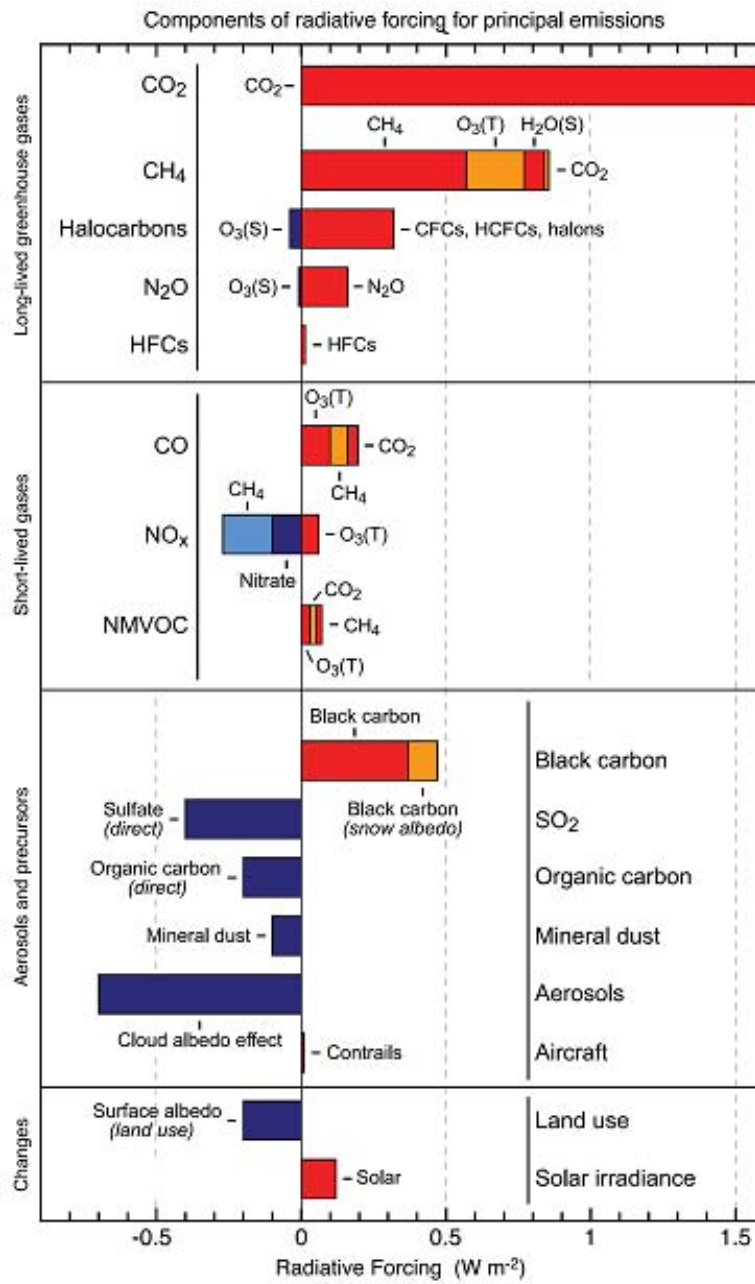


Fig. 1.1. Forzamiento radiativo de diferentes gases y aerosoles ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) (IPCC, 2007).

1.1.3. Procesos microfísicos

En la última década, se ha mejorado el conocimiento de los procesos que afectan a los niveles y distribución de tamaño de los aerosoles atmosféricos (Raes et al., 2000, Kumar et al., 2010). La combinación de modelos con medidas de campo han permitido entender los principales procesos microfísicos que afectan a la dinámica de aerosoles. La transformación de los aerosoles en un ambiente urbano se puede explicar por los fenómenos de nucleación, condensación, coagulación, dilución y deposición seca y húmeda (eg. Raes et al., 2000; Shi et al., 2001; Wehner et al., 2002). En la ciencia de aerosoles, las partículas atmosféricas se discuten en términos de modas (nucleación, Aitken, acumulación o finas y gruesas). Cada moda tiene distintas fuentes, rangos de tamaño, mecanismos de formación, composición química y vías de deposición (Hinds, 1999).

La Figura 1.2B muestra la distribución de tamaños del aerosol atmosférico presente en ambientes urbanos europeos, en base a la concentración de partículas expresada en términos de *número*, *masa*, *superficie* y *volumen* de las partículas. Las Figuras 1.2A y 1.2C indican los procesos que afectan a la concentración de partículas en términos de *masa* y *número*. En base a los procesos microfísicos que afectan al aerosol atmosférico en ambientes urbanos, resulta muy útil segregar el espectro de tamaños en estas tres modas o regiones:

- **Moda ultrafina** ($< 0.1 \mu\text{m}$). En esta región del espectro, el *número* de partículas alcanza un máximo. Estas partículas entran en el aire a través de procesos de formación de nuevas partículas en aire ambiente (nucleación homogénea de gases) y emisiones primarias de fuentes muy específicas (eg. emisiones de escape de los vehículos). Las partículas ultrafinas contribuyen con un 80-90% al número de partículas inferiores a $10 \mu\text{m}$, pero la contribución a la masa de estas partículas es inferior al 10%. En ambientes urbanos estas partículas están principalmente constituidas por materia orgánica, ácido sulfúrico y black carbon. Esta moda es en ocasiones subdividida en *moda de nucleación* ($< 30 \text{ nm}$) y *moda Aitken* ($50 - 100 \text{ nm}$). En ambientes urbanos las partículas de la moda de nucleación y Aitken están constituidas de compuestos de azufre (sulfato y ácido sulfúrico) y materia orgánica (Seinfeld y Pandis, 2006), mientras que en la moda

Aitken pueden también estar presente el carbono elemental (Lingard et al., 2006).

Las partículas ultrafinas no presentan un tiempo de vida extremadamente largo (de horas a pocos días), debido a que su concentración tiende a decrecer por procesos de deposición ligados a la difusión browniana y procesos de crecimiento de partículas mediante coagulación y condensación de gases sobre partículas.

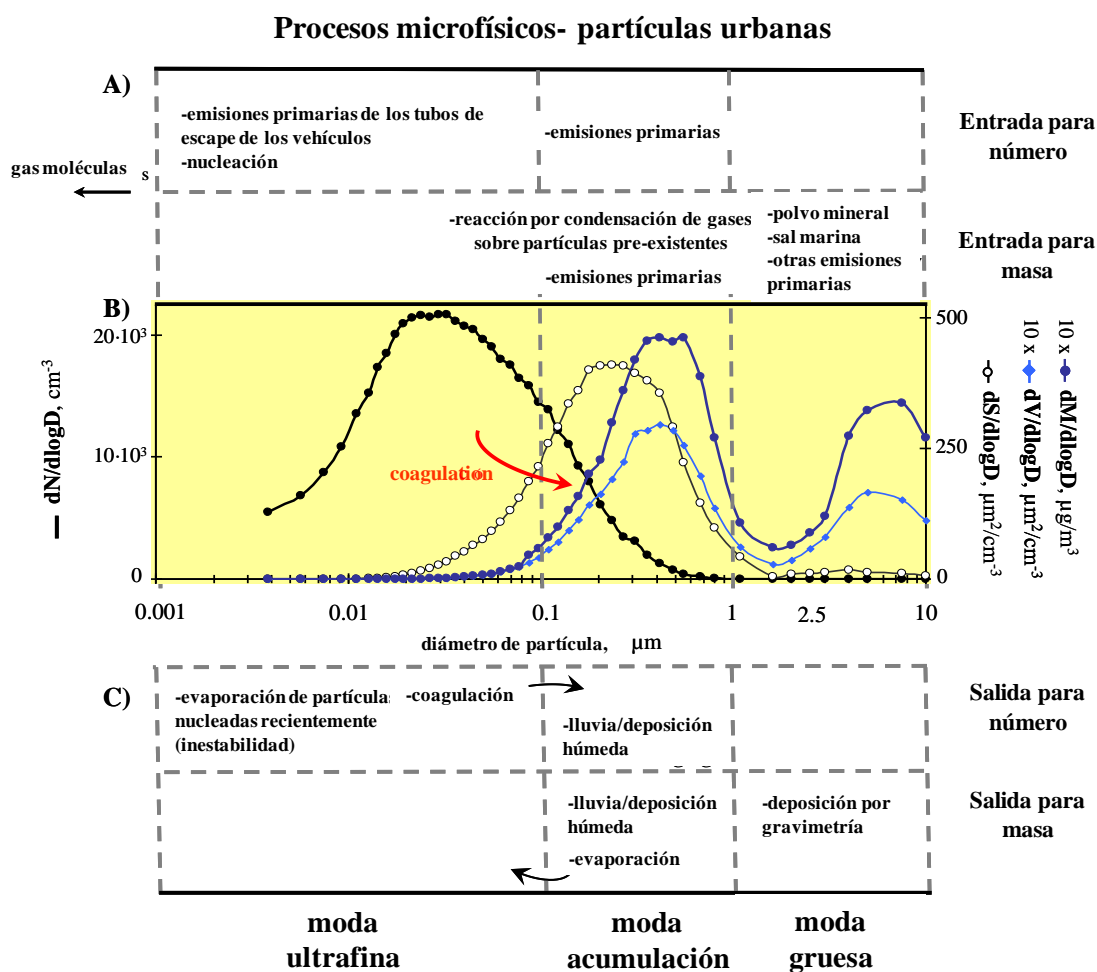


Fig. 1.2. Distribución de tamaños del número, masa, volumen y superficie del aerosol urbano. Procesos microfísicos que afectan a la distribución de tamaños del aerosol urbano (Rodríguez et al., 2006).

- **Moda de acumulación (0.1 – 1 μm)**. La contribución de las partículas de la moda de acumulación al número de partículas $< 10 \mu\text{m}$ (~10 - 20%) es muy inferior al de las partículas ultrafinas. Sin embargo, es en este rango donde se encuentra una muy importante proporción de la masa de las partículas $< 10 \mu\text{m}$ (40 - 70%) y la mayor proporción ($\geq 70\%$) de la *masa* de partículas inferiores a 2.5 μm y a 1 μm (Birmili et al., 2001; Hussein et al., 2005). Aunque algunas emisiones primarias pueden contribuir a la masa de las partículas de la moda de acumulación, la principal contribución tiene lugar mediante procesos de *condensación sobre* o *reacción con* la superficie de partículas pre-existentes y mediante procesos de *coagulación entre partículas*, pues es en la moda de acumulación donde la superficie del aerosol es máxima (Fig. 1.2B). Debido a que son las partículas de la moda de acumulación las que presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera (estimado en 2 semanas), éstas son representativas del aerosol envejecido. La precipitación/lluvia es el mecanismo más importante para eliminar a estas partículas (0.1 - 1 μm) del aire (Bloss, 2009). El hecho que la formación de partículas secundarias se vea favorecido en la moda de acumulación, debido a la gran superficie de aerosol disponible, y de que estas partículas (0.1 - 1 μm) presenten un tiempo de vida medio tan largo, son los motivos por los que muchas especies secundarias como el sulfato-amónico, algunas especies orgánicas y el nitrato-amónico se encuentren principalmente localizadas en la moda de acumulación (Wexler y Seinfeld, 1990; Langner y Rodhe, 1991).
- **Moda gruesa (1 – 10 μm)**. La contribución de las partículas de la moda gruesa al número de partículas $< 10 \mu\text{m}$ es muy poco significativo ($\ll 1\%$). Sin embargo su contribución a la *masa* de partículas $< 10 \mu\text{m}$ es tan importante como la de las partículas de la moda de acumulación (~40 - 70%). Aunque algunas partículas secundarias (formadas por condensación/reacción de gases sobre partículas, como el nitrato) pueden contribuir a la masa de partículas de la moda gruesa, son las partículas primarias las que más contribuyen, especialmente la materia mineral, la sal marina y algunas partículas carbonosas asociadas a procesos de combustión y a restos vegetales (biogénicos).

Las partículas gruesas no presentan un tiempo de vida extremadamente largo (de horas a días), debido a que su concentración tiende a decrecer principalmente por procesos de deposición gravimétrica favorecida por el gran tamaño de estas partículas, así como por su gran densidad en el caso de algunos compuestos específicos, como la materia mineral.

1.2. PARTÍCULAS ULTRAFINAS Y CALIDAD DEL AIRE

El hecho que las partículas de cada una de las zonas del espectro de tamaños presenten propiedades tan distintas, tiene grandes repercusiones en cuanto a las estrategias a seguir para monitorizar la calidad del aire ambiente.

Debido a su pequeño tamaño, las partículas ultrafinas suponen el 80-90% del número total de partículas en el aire urbano (Wehner y Wiedensohler, 2003; Sioutas et al., 2005; Rodríguez et al., 2007; Mejía et al., 2008), mientras que su contribución a la masa de PM_{10} y/o $PM_{2.5}$ es inferior al 10% (Kittelson, 1998; Pakkanen et al., 2001; AQEG, 2005). La concentración del número de partículas mayores a un determinado tamaño, generalmente 3 nanómetros (Shi et al., 1999) o 10 nanómetros (Puustinen et al., 2007), ha sido utilizada como métrica representativa de las partículas ultrafinas.

La legislación actualmente vigente en Europa establece valores límite para la concentración en masa de las partículas con diámetro aerodinámico inferior a 10 μm , es decir PM_{10} (en $\mu g \cdot m^{-3}$), por ser éstas las partículas respirables (Directiva 2008/50/EC). Además, en esta directiva de calidad del aire se establecen también valores límite objetivos para las concentraciones en masa de partículas con tamaño inferior a 2.5 μm , es decir $PM_{2.5}$ (en $\mu g \cdot m^{-3}$), por ser éstas las partículas que penetran en los alvéolos y pasan al riego sanguíneo y ser consideradas las causantes de los efectos cardiovasculares asociados a la exposición a partículas (Tabla 1.1) (ICRP, 1994 Donaldson et al., 2005; Sun et al., 2005; Brugge et al., 2007).

Tabla 1.1. Valores límite anual y diario de PM_{10} y número de superaciones del valor límite diario y valores objetivo y límite anual para $PM_{2.5}$ establecidos por la Directiva Europea 2008/50/CE.

Parámetro de referencia	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Valor objetivo anual ($\mu g \cdot m^{-3}$)	--	25 (2010)
Valor límite anual ($\mu g \cdot m^{-3}$)	40	25(2015)
Valor límite anual, Fase 2 ($\mu g \cdot m^{-3}$)	--	20(2020)
Valor límite diario ($\mu g \cdot m^{-3}$)	50	--
Nº superaciones del V.L.D.	35	--

Estudios más recientes indican que algunos de los efectos cardiovasculares atribuidos a la exposición a $PM_{2.5}$ pueden ser debidos, en parte, a la participación de partículas ultrafinas (Whichmann et al., 2000; Ibalid-Mulli et al., 2002; Donaldson et al., 2005; Araujo y Nel, 2009; Murr y Garza, 2009). Debido a que la deposición en el sistema respiratorio de partículas ultrafinas inhaladas está gobernada por procesos de difusión, se cree que la movilidad de partículas ultrafinas en el cuerpo humano depende de su tamaño, de manera que las partículas ultrafinas más pequeñas (e.g. < 5 nm) se depositan principalmente en la región nasofaríngea, mientras que las partículas ultrafinas más grandes (≥ 20 nm) mayoritariamente alcanzan los alvéolos y entran al torrente sanguíneo (ICRP, 1994; Oberdörster et al., 2004).

Muchos estudios médicos se han centrado en la movilidad y los efectos de partículas ultrafinas sólidas (en lugar de aerosoles líquidos o semi-volátiles). En un estudio con ratas de laboratorio, Oberdörster et al. (2004) demostraron que la inhalación de partículas ultrafinas sólidas depositadas en la mucosa olfatoria llegaba al sistema nervioso central a través del nervio olfatorio. El transporte de las partículas ultrafinas inhaladas desde los pulmones al hígado y su acumulación en el hígado puede ocurrir en pocas horas (Oberdörster et al., 2002).

Estudios recientes de laboratorio han dilucidado el mecanismo por el cual la exposición a partículas ultrafinas aumenta el grado de aterosclerosis y los eventos isquémicos cardiovasculares (Araujo et al., 2008). Esto podría explicar la asociación entre la

contaminación por material particulado atmosférico y el aumento de la morbilidad y la mortalidad por enfermedades cardiovasculares, observada en estudios epidemiológicos (Analitis et al., 2006).

La composición química es también relevante. Algunas partículas ultrafinas están constituidas por compuestos potencialmente cancerígenos como los hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos (PAHs) vinculados al hollín (EPA, 2002; Donalson et al., 2005; Morawska y Zhang, 2002; Highwood y Kinnersley, 2006).

Numerosos estudios, mayoritariamente realizados en Europa y Norte América, apuntan a las emisiones de los escapes de los automóviles como la principal fuente de partículas ultrafinas en áreas urbanas. Las partículas ultrafinas ligadas a emisiones de escapes de automóviles muestran una distribución bimodal:

- La moda de nucleación (< 30 nm) se atribuye a la nucleación binaria de H_2O - H_2SO_4 y posterior crecimiento por condensación de ácido sulfúrico y/o hidrocarburos durante la dilución y enfriamiento de los gases de escape de los vehículos (Arnold et al., 2006). Una fracción del material de la moda de nucleación es semivolátil y su ratio de formación depende de las condiciones de dilución y de la temperatura y la humedad relativa en el aire ambiente (Casati et al., 2007; Olivares et al., 2007). Las condiciones ambientales, tales como bajas temperaturas, o reducida dilución en el aire ambiente debido a escasa velocidad del viento favorecen la formación de estas partículas (Fig. 1.3A y B).
- La moda de soot u hollín (50 – 100 nm) está constituida por carbono elemental, black carbon, carbono orgánico, metales condensados y sulfato y otros contaminantes orgánicos considerados carcinogénicos, emitidos directamente en fase sólida (Kittelson, 1998; Charron y Harrison, 2003; Bartscher, 2005; Arnold et al., 2006; Rose et al., 2006). La Fig. 1.3C muestra la distribución de tamaño según Rose et al. (2006).

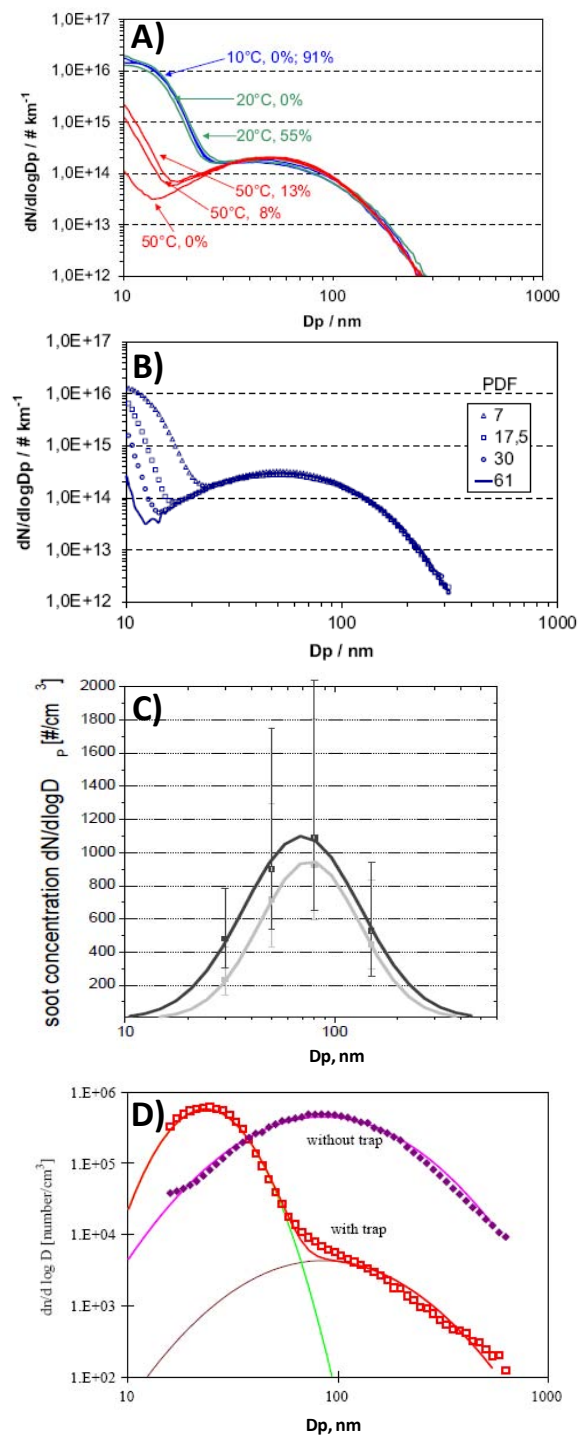


Fig. 1.3. Distribución de tamaño de las partículas emitidas por el escape de los automóviles medida en distintas condiciones de temperatura y humedad (A) y condiciones de dilución según Casati et al. (2007) (B). C) Distribución de tamaño de las partículas de hollín emitidas por el escape de los automóviles (Rose et al., 2006). D) Distribución de tamaño de las partículas emitidas por el escape de un automóvil con y sin filtro de partículas (Burtscher, 2005). D_p : diámetro de partícula.

Los procesos de formación de partículas en aire ambiente, mediante procesos de nucleación inducida foto-químicamente, pueden también contribuir a la concentración de partículas ultrafinas (Morawska et al., 2008). Estos procesos han sido mayoritariamente estudiados en áreas no urbanas, como áreas remotas (Ártico, Antártico o Alpino), ambientes costeros, bosques boreales, lugares rurales y urbanos, ciudades con alto índice de contaminación, emisiones volcánicas y emisiones de los vehículos (Kulmala et al., 2004a; Holmes, 2007; Kulmala y Kerminen, 2008). Los estudios realizados en el Centro y Norte de Europea, indican que, en estas regiones, la contribución de estos procesos a la concentración de partículas ultrafinas es muy inferior a la de las emisiones de los automóviles, siendo los episodios de formación de nuevas partículas observados tan solo durante eventos esporádicos, bien durante el verano (Woo et al., 2001a; Wehner y Wiedensohler, 2003; Qian et al., 2007) o durante condiciones meteorológicas muy específicas (Rodríguez et al., 2005; Hamed et al., 2007).

Tradicionalmente, los automóviles han sido una importante fuente de partículas en ambiente urbanos. Por este motivo la Comisión Europea ha venido limitando de forma sucesiva las emisiones de partículas en los automóviles, mediante las normas EURO 1, 2, 3, 4, 5 y la propuesta Euro 6; (Directivas 91/441/EEC, 93/59/EEC; 94/12/EC, 96/69/EC, 98/69/EC, 2002/80/EC, Regulaciones 715/2007, 692/2008) (Tabla 1.2). La norma EURO-5b, que entrará en vigor en Septiembre de 2011, establece valores límite para las emisiones de partículas ultrafinas, basándose en el número total de partículas. El hecho que las normas EURO 1-6 hayan establecido límites para las emisiones de partículas en términos de “masa” de partículas (por km), tiene como consecuencia que se hayan reducido sobre todo las emisiones primarias de partículas con tamaño $> 0.1 \mu\text{m}$, pues son éstas las partículas que contribuyen de una forma importante a la masa (Fig. 1.2B) y no las partículas $< 0.1 \mu\text{m}$ (ultrafinas). De esta forma las normas EURO 1-6 han conseguido reducir notablemente la contribución de las emisiones primarias de los vehículos a los niveles de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, pues a estos parámetros contribuyen sobre todo las partículas de las modas de acumulación y gruesa. Sin embargo, esto no implica que los vehículos que actualmente circulan y se comercializan en Europa estén libres de emisiones primarias. Estudios realizados en los últimos años han puesto claramente de

manifiesto que los vehículos son grandes emisores de partículas ultrafinas ($< 0.1 \mu\text{m}$), las cuales no contribuyen significativamente al PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. Obsérvese en la Fig 1.3D como el uso de filtros para partículas primarias en los escapes de los automóviles reduce, sobre todo, las emisiones de partículas con tamaño superiores a 100 nm. Por el contrario, las emisiones de partículas ultrafinas aumentan cuando se usan este tipo de sistemas, pues la disminución en la concentración de partículas primarias reduce las tasas de condensación y aumentan las tasas de formación de nuevas partículas por nucleación.

Tabla 1.2. Evolución de las Regulaciones Europeas para las emisiones de PM (material particulado) y PN (número de partículas) de las emisiones de los vehículos.

Normas	Fecha	Directiva	Límite PM ($\text{g veh}^{-1} \text{ km}^{-1}$)*		Límite PN(#/Km)
			Diesel	Gasolina	Diesel
Euro 1	Jul.-92	91/441/EEC-93/59/ECC	0.18	--	
Euro 2	Ene.-96	94/12/CE - 96/69/CE	0.08	--	
Euro 3	Ene.-00	98/69/CE	0.05	--	
Euro 4	Ene.-05	98/69/CE - 2002/80/CE	0.025	--	
Euro 5a	Sep.-09	Regulation 715/2007	0.005	0.005**	
Euro 5b	Sep.-11	Regulation 692/2008	0.005		$6.0 \cdot 10^{11}$
Euro 6	Sep.-14	Regulation 692/2008	0.005	0.005**	$6.0 \cdot 10^{11}$
**se aplica únicamente a vehículos con motores de inyección directa					

Durante la última década se viene observando un creciente interés en las partículas ultrafinas y en el black carbon en áreas urbanas. Esto se debe al potencial impacto en la salud humana y en el clima de estos componentes del aerosol urbano. Además, el black carbon y las partículas ultrafinas contribuyen muy poco a las concentraciones de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, por lo que estos parámetros no son adecuados para cuantificar la contaminación del aire urbano por black carbon y las partículas ultrafinas. El hecho que los episodios

de altas concentraciones de partículas ultrafinas y $PM_{2.5}$ y/o PM_{10} no tienden a ocurrir simultáneamente ha sido documentado en numerosas ocasiones. Varios ejemplos:

- En numerosos estudios se ha observado que la intensidad de tráfico rodado (número de vehículos que a cada hora circulan por una determinada vía) correlaciona mejor con las concentraciones de partículas ultrafinas que con las concentraciones de PM_{10} , $PM_{2.5}$ o PM_1 (e.g. Harrison y Jones, 2005; Rodríguez et al., 2008, entre muchos otros).
- En un estudio realizado en Milán, Londres y Barcelona, se observó que los episodios de altas concentraciones de partículas ultrafinas estaban ligados a emisiones frescas de escapes de automóviles durante las horas matinales de tráfico, mientras que el $PM_{2.5}$ alcanzaba concentraciones máximas durante episodios de envejecimiento de aire urbano asociados a crecimiento de partículas, altas concentraciones de sulfato, nitrato y materia orgánica (Rodríguez et al., 2007).
- En un estudio realizado en 60 puntos de Europa, se concluyó que las partículas ultrafinas muestran una correlación débil con el PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Putaud et al., 2004, 2010). Harrison et al. (1999) mostraron que la correlación entre la concentración del número de partículas y PM_{10} era mayor en zonas de tráfico que en áreas de fondo. Ruuskanen et al. (2001) mostraron que el $PM_{2.5}$ muestra una correlación más alta con las partículas de la moda de acumulación que con el número total de partículas ultrafinas. Woo et al., (2001b) no encontraron correlación entre el número y el área superficial o volumen. Laakso et al. (2003) mostraron que no había correlación entre la masa de partículas y la moda de nucleación, concentración total o moda Aiken. Zhang et al. (2004b) reportaron que no había correlación entre el número de partículas ultrafinas y la concentración de $PM_{2.5}$. Harrison y Jones (2005) midieron concentraciones medias de número de partículas en ocho áreas urbanas y mostraron que la concentración media diaria del número de partículas estaba débilmente correlacionada con PM_{10} . Rodríguez et al. (2007) estudiaron la relación entre la distribución de tamaño del número y la composición de $PM_{2.5}$ en Milán, Barcelona y Londres, encontrando que la concentración de $PM_{2.5}$ mostraba una alta correlación con las partículas de la moda de acumulación, pero no exhibía

correlación con las partículas ultrafinas. Ketzel et al. (2004) demostraron que el transporte de aerosoles a larga distancia ejerce más influencia en PM_{10} y $PM_{2.5}$ que en el número de partículas. Por otro lado, los procesos que contribuyen a la disminución de PM_{10} y/o $PM_{2.5}$ (e.g. meteorología) puede mejorar las tasas de formación de nuevas partículas puesto que la reducción de PM_x puede disminuir el área superficial que actúa como núcleo de condensación para los precursores gaseosos de aerosoles (Burtcher, 2005; Hamed et al., 2007).

- Algunos estudios han observado que en áreas urbanas tan solo la materia orgánica o el carbono elemental muestran un grado de correlación significativa con el número de partículas, debido a las emisiones de los escapes de los vehículos (Rodríguez et al., 2007).

Diversos organismos y programas han puesto de manifiesto la necesidad de realizar estudios que permitan aumentar nuestros conocimientos sobre el origen de las partículas ultrafinas en áreas pobladas y los efectos en la salud humana. Varios ejemplos:

- El grupo experto asesor de la Comisión Europea, recomendó que los Estados Miembros realicen acciones que permita aumentar conocimientos sobre el origen de las partículas ultrafinas (Second Position Paper on PM, 2004).
- El informe de la acción COST 633 (COST 633 Report, 2009) recomienda parametrizar el número de partículas como parámetro adicional a la masa de $PM_{2.5}$.
- El Consejo Económico y Social de Naciones Unidas (UNECE) ha emprendido acciones para cuantificar las emisiones globales de black carbon y lanzar futuros acuerdos internacionales para reducir las emisiones de este componente del aerosol atmosférico (ECE/EB.AIR/2007/7; UNECE Air Convention, 2011).
- La Organización Mundial de la Salud y el programa CAFE (Clean Air for Europe) reconocen que se desconoce aún cual es (son) la(s) métrica(s) más adecuada(s) para monitorizar la concentración de partículas en ambientes urbanos (WHO, 2003). Por este motivo, estas organizaciones han manifestado la necesidad de poner en marcha programas de monitorización que incluyan

otras métricas representativas de la concentración de partículas, como el *número de partículas totales* o *ultrafinas* o algunos compuestos químicos específicos como el *black-carbon* o la *materia orgánica*.

1.3. ANTECEDENTES Y CONTEXTO

Los estudios sobre calidad del aire y contaminación por material particulado atmosférico en el Suroeste de España comenzaron a mediados de los años noventa del siglo XX, durante la extracción de lodos tóxicos del vertido del accidente ocurrido en Aznalcóllar, al Norte del Parque Natural de Doñana (Querol et al., 1999).

A partir de una propuesta de diferentes colectivos sociales y políticos de la provincia de Huelva, se solicitó al Parlamento Andaluz y Congreso de los Diputados un estudio sobre el estado ambiental y sanitario del Entorno de la Ría de Huelva. Este estudio se encargó al CSIC en 1999.

Entre Julio y Diciembre de 2000, el CSIC y la Universidad de Huelva, realizaron una caracterización química de las Partículas en Suspensión Totales (TSP) en la estación de Manuel Lois de Huelva. Este primer estudio puso de manifiesto que determinados metales, como arsénico, cobre, zinc, selenio, plomo, bismuto y fosfato, estaban presentes en concentraciones altas en comparación a otras ciudades españolas (Querol et al., 2002).

En el ámbito de un proyecto del Ministerio de Medio Ambiente y una Acción Especial de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, se completa la estación de muestreo de Manuel Lois con el estudio de niveles y caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Los resultados de estos estudios, junto a otros realizados en un gran número de emplazamientos distribuidos por toda España durante los años 1999 y 2005 se presentaron en Querol et al. (2004a, 2004b, 2006) y se resumen a continuación.

Los niveles medios de PM_{10} registrados en entornos industriales y de tráfico (“hotspots”) superaron los valores límite de concentración impuestos por la legislación nacional y europea. En áreas industriales y grandes núcleos urbanos con altas emisiones derivadas del tráfico, las concentraciones de sulfato y carbono alcanzaron valores

máximos. También se destacó como los niveles de nitrato aumentaron desde la costa Atlántica hasta la Mediterránea, sin aparente relación con emisiones regionales de NO_x (Querol et al., 2008).

En cuanto a las fuentes, se observó una clara relación entre los aportes de polvo sahariano y la superación del valor límite a escala diaria para partículas gruesas; sin embargo, a escala anual esta contribución sólo fue relevante en regiones del Sur peninsular y en los archipiélagos Canario y Balear. En las Islas Canarias, el aerosol marino fue un orden de magnitud más alto que en el resto de zonas (Viana et al., 2002).

La mayor radiación solar durante el verano favoreció la formación de partículas de sulfato amónico mientras que redujo la concentración de nitrato (inestabilidad del nitrato amónico durante el verano) y de cloruro (volatilización del ácido clorhídrico por interacción de ácido nítrico gaseoso con partículas de cloruro de sodio de origen marino) aumentando en los entornos semiáridos de la Península la resuspensión de polvo terrestre. La materia mineral es el componente que mayor influencia ejerce en los niveles medios anuales de PM_{10} , igualando o superando al carbono total (carbono orgánico + carbono elemental, OC+EC) y a los compuestos inorgánicos secundarios (SIC). Así, el incremento de la carga mineral junto con la concentración de OC+EC justifican el aumento de PM_{10} en regiones urbanas respecto a rurales. Que la materia mineral sea elevada en zonas urbanas se debe, en primer lugar, a la alta resuspensión en la calzada del polvo depositado debido al tráfico o a la construcción y demolición de edificios, favorecida por la escasa cantidad de precipitaciones registrada en España, y en segundo lugar, y en menor medida, a la intrusión de masas de aire con polvo de origen sahariano y la resuspensión natural de los suelos áridos (Rodríguez et al., 2001; Querol et al., 2004a, 2008).

Los elementos traza alcanzaron sus máximos valores de concentración en emplazamientos hotspots industriales y de tráfico. Los niveles de Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sn, W y Pb superaron ocasionalmente en un orden de magnitud los registrados en emplazamientos de fondo rural. Los niveles de Cu y Sb en áreas urbanas fueron más elevados que los obtenidos en zonas industriales debido a las altas emisiones de estos metales, así como Fe y Zn por el desgaste de los frenos de los vehículos. El contenido en Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Se, Sn y Pb fue más elevado en áreas industriales dedicadas a la

producción de acero, así como As, Bi y Cu en áreas con influencia de industrias metalúrgicas de cobre, o como Zn en zonas bajo la influencia de la metalurgia del zinc.

Los niveles de V y Ni fueron elevados sólo en las cercanías de industrias petroquímicas y cerámicas aunque sus emisiones probablemente han tenido poco efecto sobre estos niveles y su origen proceda de la combustión de fuel-oil. Los niveles de Zn, As, Se, Zr, Cs, Tl y Pb fueron más elevados en áreas cercanas a plantas de producción de cerámica (Querol et al., 2006; 2007b)

El análisis de contribución de fuentes permitió diferenciar varias fuentes de emisión de partículas en la mayor parte de los emplazamientos considerados con el objetivo de poder actuar sobre ellas y controlar las emisiones de origen antropogénico. El tráfico representó entre 30 - 48% del valor anual de PM_{10} en áreas urbanas mientras que la contribución industrial alcanzó cargas próximas al 30% del valor anual de PM_{10} . La fuente crustal representó entre 25 - 35% de PM_{10} en zonas urbanas llegando a alcanzar el 50% en áreas industriales con emisiones primarias. La contribución marina describió una proporción entre 3 y 5% de PM_{10} en zonas costeras aunque en zonas urbanas de las Islas Canarias alcanzó hasta el 30 - 35% debido a las bajas concentraciones de PM_{10} y las altas velocidades de vientos procedentes del Atlántico.

En áreas regionales se detectó otra contribución importante de masa indeterminada atribuible a la elevada cantidad de agua que no puede extraerse de la muestra con humedad del 25 y 50% en cámaras tras 48 h de estabilización. Esta contribución fue importante en zonas remotas con bajos niveles de PM en comparación con los niveles de agua en el aire de estas áreas respecto a las zonas más contaminadas. Otra limitación del modelo fue la identificación de la contribución regional o externa de SIC que supuso hasta un 30% de los niveles de PM_{10} , produciendo por comparación, niveles inferiores de los otros componentes.

La región de Andalucía se incluyó en los estudios sobre PM anteriormente citados sobre niveles (Querol et al., 2004a), composición química (Querol et al., 2004b) y elementos traza (Querol et al., 2007b) y dentro de esta región, se hizo especial hincapié en la ciudad de Huelva debido a su actividad altamente industrializada y sus consecuentes efectos negativos sobre la salud (Benach et al., 2003, Sánchez de la Campa et al., 2008).

Desde 2002, muchos estudios centrados en la caracterización física y química de TSP, PM₁₀ y PM_{2.5} se han llevado a cabo en la estación de muestreo Campus Universitario en Huelva capital (fondo urbano, Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez-Rodas et al., 2007; Sánchez de la Campa et al., 2008), en las zonas rurales de Paterna y Trigueros (fondo rural, Sánchez de la Campa et al., 2007) y la estación rural de El Arenosillo (Pey et al., 2008a). La comparación de los resultados obtenidos con otras ciudades de España (Querol et al., 2004a,b; Moreno et al., 2006) mostraron altas concentraciones de As, Cu, Zn y Pb en TSP y PM₁₀ derivadas principalmente de una Fundición de Cobre localizada al Sur de la ciudad de Huelva.

También en diversas áreas de la ciudad de Sevilla se han realizado estudios de distribución de tamaño y especiación química de metales (Fernández-Espinosa et al., 2001; Fernández-Espinosa et al., 2002) en los aerosoles urbanos de esta ciudad, influenciada principalmente por las emisiones de los vehículos, partículas resuspendidas y algunos focos industriales (Fernández et al., 2000).

Fuera de la región de Andalucía y dentro de España, se han realizado también numerosos estudios sobre especiación química y determinación del origen de PM en las ciudades de Madrid (Artiñano et al., 2003, 2004; Salvador et al., 2004, 2008, 2011; Gómez-Moreno et al., 2011) y Barcelona (Rodríguez et al., 2002, 2003; Alastuey et al., 2004; Viana et al., 2005, 2006a,b; Pérez et al., 2008a,b; Pey et al., 2008b, 2009, 2010a,b,c,d; Querol et al., 2009), entre otras (Querol et al., 2004a,b).

Revisiones de datos físicos y químicos de aerosoles en toda Europa (Van Dingenen et al., 2004; Putaud et al., 2004; Putaud et al., 2010; Querol et al., 2004c) mostraron que la composición del PM₁₀ y PM_{2.5} experimentó variaciones significativas a través del Norte, Centro y Sur de Europa. De estos estudios cabe destacar los resultados que se detallan a continuación.

Las concentraciones de PM₁₀ en áreas urbanas fueron mayores en el Sur de Europa, mientras en las áreas rurales, fueron similares en los tres sectores geográficos. Las concentraciones de PM_{2.5} también fueron mayores en el Sur de Europa.

Las variaciones estacionales de $PM_{2.5}$ fueron comparables a las de PM_{10} , estando principalmente relacionadas con cambios en la dispersión de contaminantes impulsada por la meteorología.

La composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ puede ser significativamente diferente o similar, dependiendo de los distintos tipos de emplazamientos. La materia mineral y la sal marina, mayores constituyentes de PM_{10} en lugares de mar y transporte de polvo del suelo o la resuspensión fueron importantes fuentes de PM (contribuyeron hasta un 30% de PM_{10}), teniendo una menor contribución en $PM_{2.5}$ (la sal marina contribuyó menos de un 10%, exceptuando las Islas Canarias). El carbono total y el sulfato representaron una fracción mayor en $PM_{2.5}$ (el sulfato alcanzó el 40% y las especies carbonosas entre 30-70% de $PM_{2.5}$), a diferencia del nitrato, que representó una fracción mayor en PM_{10} (en torno al 30%).

Tanto la composición química de PM_{10} como la de $PM_{2.5}$ cambian cuando nos desplazamos de emplazamientos rurales y lugares de tráfico y desde el Norte al Sur y Centro de Europa. La tasa TC/PM (carbono total/ material particulado) incrementó de Norte a Sur y Centro Europa. Además el ratio TC/ PM_{10} aumentó desde emplazamientos rurales a urbanos y de tráfico en todos los sectores de Europa. En contraste, las contribuciones de los compuestos inorgánicos secundarios sulfato y nitrato a PM_{10} disminuyeron desde emplazamientos rurales a áreas cercanas a la ciudad, urbanas o de tráfico.

El informe de la acción COST 633 (COST 633 Report, 2009) y Putaud et al. (2010) también ponen de manifiesto la relación entre el material particulado y el número de partículas ultrafinas. Generalmente, la concentración del material particulado y del número de partículas ultrafinas aumentó con PM_{10} , aunque fueron evidentes algunas excepciones. Los datos obtenidos en el sector Norte de Europa indicaron que para un rango de concentraciones dado, el número de partículas era mucho mayor en sitios de tráfico que en emplazamientos urbanos. Además, el número de partículas en áreas urbanas del Norte de Europa fueron comparables a aquellas registradas en Europa Central para concentraciones iguales de PM_{10} . Un estudio realizado en Helsinki, Ispra y Krakow puso de manifiesto la gran contribución de partículas ultrafinas al número total de partículas, disminuyendo generalmente al aumentar las concentraciones de PM_{10} . En

un estudio realizado en Hyytiala, Amsterdam, Helsinki e Ispra, se observó una correlación lineal entre el número de partículas ultrafinas y la concentración de $PM_{2.5}$. Considerando los dos sitios ubicados en Finlandia, (Hyytiala y Helsinki), se observó que para un rango de concentración de $PM_{2.5}$, el número de partículas fue mayor en zonas de tráfico comparado con áreas rurales. Sin embargo, en Amsterdam, el número de partículas fue incluso mayor. Para cada rango de concentración de $PM_{2.5}$, tanto las concentraciones de partículas totales como ultrafinas fueron muy similares en áreas rurales en el Norte de Europa y en emplazamientos cercanos a las ciudades en el Sur de Europa. En contraste a lo observado en los lugares donde se midió PM_{10} , la tasa partículas ultrafinas /número total de partículas no siempre disminuía al aumentar la concentración de PM, a excepción de las áreas rurales y las cercanas a las ciudades.

Los estudios sobre partículas ultrafinas en ambientes urbanos en España son aún relativamente escasos. Cabe destacar los estudios realizados en Barcelona (Rodríguez et al., 2007; Pey et al., 2009), Madrid (Gómez-Moreno et al., 2011) y Santa Cruz de Tenerife (Rodríguez y Cuevas, 2007; Rodríguez et al., 2008).

Los estudios realizados durante la última década, han permitido aumentar nuestros conocimientos sobre las partículas ultrafinas. Sin embargo, hay determinados aspectos relevantes que no han sido adecuadamente estudiados. Por ejemplo:

- La inmensa mayoría de estudios sobre ultrafinas en aire ambiente se han centrado en las emisiones de los automóviles y en los procesos de formación de nuevas partículas en condiciones de aire limpio. Sin embargo, la contribución de otras fuentes de emisión, como los penachos o plumas de precursores de partículas, a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente no ha sido investigada en detalle. Este es el caso de las emisiones industriales de SO_2 y otros compuestos orgánicos. Por ejemplo, Stainer et al. (2004) y Thomas y Morawska (2002), observaron altas concentraciones de partículas ultrafinas durante fumigaciones de penachos de SO_2 en Pittsburg y Brisbane, respetivamente.

- La influencia de las condiciones meteorológicas y de dispersión de los penachos de precursores gaseosos, en la concentración de partículas ultrafinas en el aire ambiente requiere una investigación más a fondo. Por el contrario, los procesos de formación de partículas ultrafinas durante el enfriamiento del escape de los vehículos y su dilución y transporte hasta el fondo urbano ha sido ampliamente estudiada (e.g. Harris y Maricq, 2001; Wehner et al., 2002; Burtcher, 2005; Casati et al., 2007). Estudios previos han mostrado que el desarrollo de las brisas costeras en el Sur de Europa ejerce una fuerte influencia en la formación de ozono y partículas secundarias a nivel regional (Millán et al., 2002; Rodríguez et al., 2004). Sin embargo, se desconoce la influencia de este escenario meteorológico en la formación de partículas ultrafinas.
- Existe una carencia de técnicas y metodologías para cuantificar las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente urbano. Para ello se han propuesto varios métodos (Rodríguez y Cuevas, 2007; Kleeman et al., 2009; Pey et al., 2009).

En el trabajo que aquí se presenta se aborda la problemática de la contaminación atmosférica por partículas ultrafinas bajo la influencia de emisiones industriales. Más específicamente, se estudia el deterioro de la calidad del aire en zonas urbanas a sotavento de emisiones industriales. Se pretende contribuir a dar respuesta a algunas de las cuestiones planteadas anteriormente. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la contribución de determinado tipo de industria a la concentración de partículas ultrafinas puede ser muy superior a la de los automóviles. Así, futuras acciones encaminadas al control de las concentraciones de partículas ultrafinas en zonas urbanas cercanas a zonas industriales, deberán incluir tanto el control de emisiones de vehículos como de focos industriales.

2. Objetivos

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

2.1. CONTEXTO Y OBJETIVOS DE LA TESIS

En esta memoria se presenta un estudio sobre contaminación del aire ambiente por partículas finas y ultrafinas en la ciudad de Huelva. Los objetivos del trabajo son:

1. La determinación de los niveles de partículas ultrafinas y black carbon que se registran en el aire ambiente de Huelva.
2. La identificación de las fuentes y procesos que contribuyen a los niveles de partículas ultrafinas y black carbon en una ciudad con un alto grado de industrialización, como es el caso de Huelva.
3. Evaluar la relación existente entre contaminación por partículas ultrafinas y composición química de las partículas $PM_{2.5}$.
4. La evaluación de la contribución de cada fuente a los niveles de distintos parámetros representativos de la concentración de partículas (PM_{10} , $PM_{2.5}$, ultrafinas y black carbon) y sus implicaciones en la gestión de la calidad del aire.

El estudio se presenta en tres bloques. En el primero se plantean los siguientes objetivos:

- Identificación de las fuentes y procesos que contribuyen a los niveles de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente de Huelva.
- Identificación de los factores que dan alguna peculiaridad a la composición de las partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente de Huelva, con respecto a otras zonas urbanas. Se presta especial atención a las emisiones industriales.

Este primer bloque, en el que se estudian los parámetros de referencia para evaluar la calidad del aire ambiente en base a la legislación vigente, sirve como punto de partida para el desarrollo de los bloques siguientes de este trabajo.

El segundo bloque se focaliza en el estudio de los procesos que afectan a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente de Huelva. Más específicamente, se plantea como objetivos:

- La determinación de los niveles de partículas ultrafinas y black carbon en el aire ambiente de Huelva.
- El estudio de los procesos que influyen en la relación entre partículas ultrafinas y black carbon.
- La identificación de las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas y black carbon en el aire ambiente de Huelva.

El tercer y último bloque se centra en el estudio de partículas ultrafinas y su relación con los componentes químicos presentes en las partículas finas. Los objetivos específicos son:

- La identificación de los compuestos presentes en la fracción $PM_{2.5}$ que tienden a inducir altas concentraciones de (o correlación con) partículas ultrafinas.
- Identificación de las fuentes y procesos que influyen en el grado de correlación entre partículas ultrafinas y composición química del $PM_{2.5}$.
- Identificación de las fuentes y tipos de episodios de partículas ultrafinas.
- Realización de un estudio de contribución de fuentes de partículas ultrafinas.

2.2. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se compone de siete capítulos distribuidos entre las secciones de introducción, objetivos, metodología, resultados y conclusiones. Los resultados se presentan en forma de dos trabajos (artículos) que están ya publicados en revistas científicas internacionales y un último trabajo que ha sido ya enviado a otra revista y se encuentra en fase de evaluación por parte de los revisores.

Capítulo 1: Introducción. Se describen las fuentes y características del aerosol o partículas atmosféricas, así como sus efectos sobre el clima y el medio ambiente. Se destaca el interés que actualmente existe sobre la contaminación del aire ambiente urbano por partículas ultrafinas.

Capítulo 2: Objetivos. Se presentan los objetivos a obtener con el desarrollo del estudio así como la estructura del mismo.

Capítulo 3: Metodología. En esta sección se resume el área de estudio así como las técnicas experimentales utilizadas para alcanzar los objetivos propuestos.

Capítulo 4: Resultados. Bloque 1. Se identifican las fuentes y procesos que contribuyen a los niveles de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente de Huelva, así como los factores que hacen “peculiar” a la composición de las partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en esta ciudad con respecto a otras zonas urbanas. Se hace especial énfasis las emisiones de la Fundición de Cobre ubicada en la zona de estudio.

Capítulo 5: Resultados. Bloque 2. En esta sección se presentan y discuten los primeros datos sobre partículas ultrafinas y black carbon obtenidos en la ciudad de Huelva. Se realiza un estudio de series temporales y se identifican las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas y black carbon en el aire ambiente de Huelva.

Capítulo 6: Resultados. Bloque 3. Se identifican los compuestos presentes en la fracción $PM_{2.5}$ que tienden a inducir altas concentraciones de (o correlación con) partículas ultrafinas, los tipos de episodios de partículas ultrafinas y se realiza un estudio de contribución de fuentes para este tipo de partículas. Finalmente se comparan las características que las partículas finas y ultrafinas presentan en Huelva con las que estas partículas típicamente presentan en otras ciudades.

Capítulo 7: Conclusiones. En este capítulo se presenta un resumen del trabajo y las conclusiones obtenidas en el mismo.

3. Metodología

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. ÁREA DE ESTUDIO

La ciudad de Huelva cuenta con una población de 149310 habitantes según los datos del censo de 2010 del Instituto Nacional de Estadística. Esta urbe está situada en la parte Sur-occidental de la región autónoma de Andalucía, España (37°15'0"N, 6°57'0"W, 54 m.a.s.l) (Fig. 3.1). La ciudad se extiende sobre una superficie llana en el extremo sur de una "V" formada por la confluencia entre los ríos Odiel y Tinto, que definen el estuario conocido como la Ría de Huelva, a 10 km de la costa atlántica (Davis et al., 2000).

Esta área posee un clima Atlántico seco, con veranos muy calurosos (alrededor de 520 mm/año y 35 mm como media durante el periodo Junio-Septiembre). Las principales direcciones del viento son NO, SO y NE, con frecuencias de entre 22% y 28% cada una. La canalización de la brisa en el terreno influye en este patrón (NO para el valle del Odiel y NE para el valle del Tinto) (Ramos, 1991; Adame et al., 2010; Castell et al., 2010). Durante la noche, los vientos soplan mayoritariamente de Norte. Durante el día, los vientos tienden a soplar de Sur debido a la circulación mar tierra, lo cual favorece la

entrada de penachos industriales desde las áreas de Punta del Sebo y Nuevo Puerto (Sánchez de la Campa et al., 2007). Los vientos de componente N, O y E también están presentes pero en menor porcentaje ($< 8\%$). Los vientos de componente Atlántico (O) son más frecuentes durante el mes de Enero, y se asocian a sistemas de bajas presiones y altas precipitaciones.

La ciudad está rodeada por una circunvalación que permite la conexión del tráfico con otras autopistas (Fig. 3.1). De acuerdo con los datos de 2010 suministrados por el Ayuntamiento de Huelva, la movilidad semanal en la ciudad se distribuye de la siguiente manera: 44.9% vehículos particulares, 1.36% transporte público y 51.9% peatones.

Además de las típicas emisiones urbanas ligadas a los escapes de los automóviles, la ciudad está afectada por emisiones industriales que tienen lugar en los Polígonos de Punta del Sebo y Nuevo Puerto, ambos ubicados al Sur de la ciudad, cerca del Puerto de Huelva (Fig. 3.1). De entre las actividades industriales que se desarrollan en estas zonas cabe destacar la Fundición de Cobre, la producción de fertilizantes, el refino de petróleo y la petroquímica.

La Fundición de Cobre se ubicó en el Polígono Industrial de Punta del Sebo en 1965 como consecuencia de la ejecución del Proyecto de Industrialización de Huelva. Esta Fundición, situada a 1.5 km al Sur del centro de la ciudad, produce $1.0 \cdot 10^5$ toneladas Cu/año a partir de sulfuros importados, principalmente, desde Chile, Sur de África e Indonesia. El proceso industrial da lugar a emisiones atmosféricas de SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , As, Sb, Pb, Zn y Sn, entre otros contaminantes (Registro Europeo de Emisiones Contaminantes, EPER: <http://eper.ec.europa.eu/eper/>). Esta Fundición de Cobre es una importante fuente de metales pesados y SO_2 en el aire ambiente de zona (Alastuey et al., 2006).

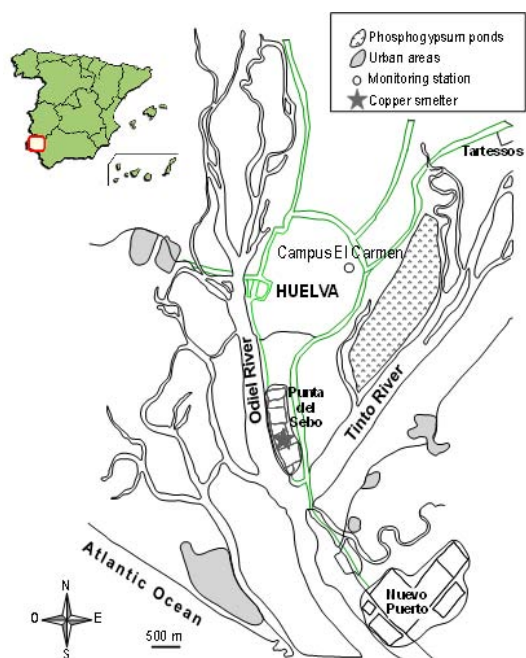
La industria de fertilizantes ubicada en Punta del Sebo incluye plantas de producción de ácido fosfórico y diversos productos derivados de fosforita. Esta industria produce amonio ($\sim 9.2 \cdot 10^5$ toneladas/año), fosfato de sodio, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y silicato de sodio. Los residuos (alto contenido en PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} y Cu^{2+}), ligados principalmente a la producción de ácidos sulfúrico y fosfórico, se depositan en una gran balsa (3 km^2 de extensión) situada al este de la ciudad de Huelva (Fig. 3.1).

El Polígono de Nuevo Puerto está situado a 4 km al S-SE de la ciudad de Huelva. La actividad que se realiza es predominantemente petroquímica. El complejo produce $2.0 \cdot 10^6$ Toneladas/año de productos derivados del petróleo, tales como fuel-oil, nafta, gasoil, gasolina, methilamina, fenol y acetona. Esta actividad industrial da lugar a la emisión atmosférica de hidrocarburos volátiles, SO_2 , NO_x , NH_3 , Ni y V según fuentes del Registro Europeo de Emisiones Contaminantes.

Por último, cabe también destacar que ésta es una región de tránsito marítimo para los barcos que navegan desde/hasta el Estrecho de Gibraltar, por donde pasan unos 80000 barcos cada año (Viana et al., 2009). El tránsito, atraque y carga/descarga de los barcos mercantes en el Puerto Exterior de Huelva también da lugar a importantes emisiones a la atmósfera.

Debido a la proximidad de los polígonos industriales a la ciudad y a las circulaciones atmosféricas predominantes en la zona, Huelva está sometida a frecuentes impactos de penachos industriales ricos en diversos contaminantes en fase gas y aerosol (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007, 2008, 2009; Sánchez-Rodas et al., 2008).

La ciudad de Huelva también está afectada por fuentes naturales de material particulado (PM), de entre los que cabe destacar el polvo Norte Africano. La frecuencia anual de este fenómeno natural es de ~20% de los días (Sánchez de la Campa et al., 2007).



Campus Universitario



Fig. 3.1. Izquierda) Mapa de Huelva. Las líneas verdes indican las principales carreteras y autopistas alrededor de la ciudad. Los Polígonos Industriales Punta del Sebo y Nuevo Puerto también se destacan en la figura de la izquierda. Derecha) estación de investigación Campus Universitario.

3.2. DATOS EXPERIMENTALES

Este trabajo se basa en datos experimentales tomados en la estación de investigación atmosférica Campus Universitario, ubicada en el Campus El Carmen de la Universidad de Huelva. Esta es una estación de fondo urbano incluida en la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía. El programa de mediciones está cogestionado por la Junta de Andalucía y la Universidad de Huelva. Esta estación se encuentra situada al Noreste de la ciudad, a 7 km y 14 km de las zonas industriales de Punta del Sebo y Puerto Nuevo, respectivamente. Las carreteras más cercanas, Avenida de Andalucía y Avenida Fuerzas Armadas, se encuentran alrededor de 500 y 1000 metros al O y al E del lugar de monitorización, respectivamente (Fig. 3.1).

3.2.1. Niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$

Los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ (expresados en $\mu g \cdot m^{-3}$) fueron determinados mediante diversas técnicas. Las concentraciones medias horarias de PM_{10} se determinaron mediante un analizador que utiliza la atenuación de radiación beta como principio de medida (FAG, FH-62). Además, los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 se monitorizaron mediante un contador óptico de partículas (GRIMM, 1107). Estos datos horarios fueron convertidos en equivalentes gravimétricos mediante muestreo simultáneo utilizando el método gravimétrico de referencia y siguiendo el procedimiento estandarizado que establece la legislación Europea (EC Working Group on Particle Matter Report, 2002).

El muestreo de PM_{10} mediante el método gravimétrico de referencia se realizó utilizando captadores de alto volumen diseñados de acuerdo con la norma EN12341 (Graseby Andersen; $68 m^3 \cdot h^{-1}$). Además, se han utilizado captadores de alto volumen MCV (CAVF-PM1025, $30 m^3 \cdot h^{-1}$) equipados con una entrada de $PM_{2.5}$. En ambos casos, se realizó un muestreo de 24 horas, una vez por semana, aplicando como estrategia el movimiento de un día a los muestreos semanales para tener representatividad de todos los días de la semana. Las muestras se recogieron en filtros de fibra de cuarzo Schleicher and Schuell QF20 (2004-2005) y MUNKELL (2008-2009). Antes y después del muestreo, los filtros fueron acondicionados a 20°C y 50% de

humedad relativa y fueron pesados, obteniendo la concentración de PM. De cada caja de filtros empleados en los muestreos, se utilizaron además filtros blancos de campo.

3.2.2. Número de partículas y black carbon

El número de partículas por unidad de volumen de aire (N , expresadas en cm^{-3}) se monitorizó mediante un Contador de Partículas Condensables Ultrafinas (Ultrafine Condensation Counter, UCPC, TSI TM, modelo 3776; Fig. 3.2). Según el fabricante, este instrumento detecta partículas mayores a 2.5 nm. Sin embargo, Herman et al. (2007) demostraron que estos equipos alcanzan la eficiencia de muestreo al 50% a diámetros de partícula (d_{50}) entre 3 y 4 nm. El equipo se configuró para tomar un dato por minuto y operar a alto caudal ($1.5 \text{ l}\cdot\text{m}^{-1}$) para minimizar las pérdidas por difusión a lo largo de la línea de muestreo. Diversos estudios han demostrado que en aire urbano, entre el 80 y 90% de las partículas presentes en el aire ambiente tienen un diámetro entre 10 y 100 nm (e.g. Wehner y Wiedensohler, 2003; Rodríguez et al., 2007). En consecuencia, el número total de partículas con tamaño superior a 2.5 nm es considerado representativo del número de partículas ultrafinas.



Fig. 3.2. Superior) UCPC-3776 y MAAP-5012 en la estación Campus Universitario. Inferior) Caudalímetro Gilibrator junto a un UCPC-3776.

La concentración de partículas de carbono negro, o black carbon (BC) se monitorizó mediante un Fotómetro de Absorción Multi-ángulo (Multi-Angle-Absorption-Photometer, MAAP; Thermo, modelo Carusso 5012) al cual se le puso un impactador de PM_{10} (Fig. 3.2). El equipo opera a un caudal de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($16.67 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1}$) y se configuró para tomar datos con un minuto de resolución temporal. El MAAP determina el coeficiente de absorción del aerosol (expresado en m^{-1}) mediante medidas de la transmitancia y reflectancia en el sistema filtro + muestra. La concentración en masa de BC ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) es determinada dividiendo el coeficiente de absorción medido por el equipo por el coeficiente de absorción específico ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), también denominado eficiencia de absorción másica. Por defecto el equipo usa un coeficiente de absorción específico con valor $6.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor que viene introducido en software por defecto desde fábrica. En

este trabajo se determinó experimentalmente el valor de este parámetro para el aerosol de Huelva. Para ello se analizaron las concentraciones de carbono elemental (EC) en muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$ mediante la técnica de Transmitancia Termo Óptica (Birch and Cary, 1996) usando un analizador OC-EC Sunset con el protocolo térmico EUSAAR2. Para realizar estos análisis se llevó a cabo una estancia, en Junio de 2009, en el Instituto de Ciencia de la Tierra Jaume Almera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Barcelona.

El uso de la técnica de medida MAAP para la determinación de las concentraciones de black carbon reduce significativamente la incertidumbre en las medidas. Recientes ejercicios de inter-comparación entre diversos fotómetros han puesto de manifiesto que la longitud de onda a la que opera el MAAP es 637 nm, y no 670 nm tal como dice el fabricante (Müller et al., 2011). Este cambio en la longitud de onda hace que el coeficiente de absorción del MAAP deba ser corregido multiplicándolo por 1.05. Esta corrección que requiere el MAAP es mucho más sencilla que la necesaria para otros fotómetros de absorción, tales como el Aethalometro o el PSAP (que requieren medidas de área de muestreo, caudal y coeficiente de scattering). Además cabe resaltar que la variabilidad unida a unidad en el MAAP es mucho menor que en otros fotómetros, de un 5% para el MAAP y 30% para el Aethalometro o el PSAP (Müller et al., 2011).

Las medidas de número de partículas y black carbon estuvieron sujetas a un proceso de evaluación y control de calidad. Para ello se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- Una inter-comparación entre 3 CPCs (2 unidades modelo 3776 y 1 unidad 3785) y 3 unidades MAAP que operaban en las 3 estaciones del proyecto EPAU (Fig. 3.3 y 3.4): Huelva (Universidad de Huelva), Santa Cruz de Tenerife (Centro de Investigación Atmosférica de Izaña, AEMET) y Barcelona (Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC). Dicha inter-comparación se llevó a cabo en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva entre el 1 y 3 de Abril de 2008. Los resultados se muestran posteriormente.
- Se realizó un chequeo semanal del caudal de cada equipo (UCPC y MAAP) y se procedió a calibrar los caudales cuando estos diferían en más de un 3% de los caudales nominales. Las medidas de caudal se llevaron a cabo mediante un

caudalímetro primario de “burbuja” (Gilibrator), cuya precisión es mejor que el 0.1% frente a un patrón NIST según el certificado suministrado por el fabricante.

Las técnicas de calibración y mantenimiento del UCPC y el MAAP se aprendieron mediante una estancia, en Junio de 2008, en el Centro de Investigación Atmosférica de Izaña de la Agencia Estatal de Meteorología en Santa Cruz de Tenerife.



Fig. 3.3. Superior) Fotografía de los 3 CPCs y 3 MAAPs que participaron en la inter-comparación realizada en la Universidad de Huelva entre el 1 y 4 de Abril de 2008 en el marco del proyecto EPAU. Inferior) imagen de los CPCs, modelos 3776 (centro e izquierda) y 3785 (derecha).

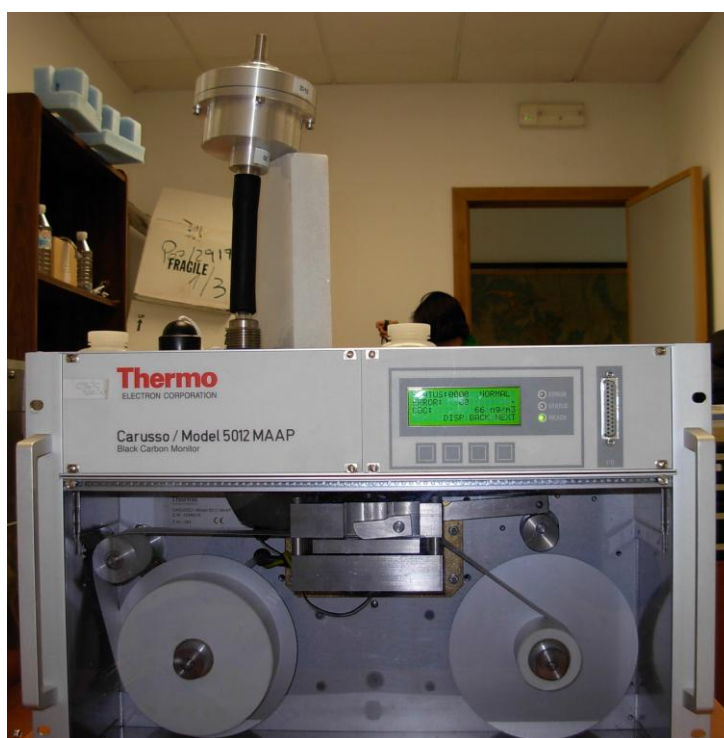


Fig. 3.4. Superior) Imagen de los MAAPs. Inferior) Imagen de un MAAP al que se le está haciendo una prueba de cero.

3.2.3. Gases contaminantes, parámetros de tráfico y meteorología

Se han realizado las siguientes medidas complementarias:

- i. Concentraciones en tiempo real de SO₂, NO_x y O₃: Fueron monitorizadas cada 10 minutos siguiendo procedimientos estándares de acuerdo con los métodos de referencia las Directivas Europeas de Calidad del Aire (2008/50/EC) y fueron suministradas por el gobierno autonómico de Andalucía.
- ii. Intensidad del tráfico rodado (número de vehículos · hora⁻¹): Se determinó en las dos principales carreteras a ambos lados de la estación de medida. Los datos fueron suministrados por el Servicio de Movilidad y Tráfico del Ayuntamiento de Huelva.
- iii. Parámetros meteorológicos con resolución horaria (velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, presión y radiación global) fueron medidos por la Agencia Estatal de Meteorología en la estación Ronda Este, ubicada a 1.45 km al Nordeste de la estación Campus Universitario.

3.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS

3.3.1. Composición química de partículas

3.3.1.1. Tratamiento de las muestras

Después de obtener las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} por métodos gravimétricos estándares, el análisis químico se realizó utilizando diferentes técnicas (ICP-OES, ICP-MS, Cromatografía Iónica y Carbono Elemental), obteniendo concentraciones diarias de aproximadamente 60 elementos (Querol et al., 2008).

Una fracción de cada filtro fue digerida en medio ácido para determinar las concentraciones de elementos insolubles mayores (ICP-OES) y trazas-ultratrazas (ICP-MS). La digestión se realizó en base al siguiente procedimiento:

- $\frac{1}{2}$ filtro se introdujo en una bomba de teflón (SAVILLEX®) de 60 ml (75 psi). Se le añadió 5ml de HF y 2.5 ml de HNO_3 , se cerró y calentó en una estufa convencional de laboratorio a 90 °C durante toda la noche.
- Al día siguiente, la bomba se extrajo de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se añadió 2.5 ml de HClO_4 y se colocó sobre la placa calefactora a 200 °C donde se dejó evaporar en su totalidad.
- Una vez obtenido el residuo seco, se añadió 1 ml de HNO_3 y se esperó hasta su evaporación.
- Cuando se formó la perla, se recuperó la muestra mediante la adicción de 2.5 ml de HNO_3 . La muestra líquida se vertió en un matraz al que se le adicionó agua MiliQ hasta enrasar a 50 ml obteniendo así soluciones finales al 5% en HNO_3 . Todos los ácidos usados fueron de calidad SUPRAPUR.

Junto con las muestras, también se analizaron filtros blancos y patrones de referencia certificados (NIST 1663b) cuya finalidad era asegurar la calidad de los resultados analíticos obtenidos.

Otra fracción del filtro fue lixiviada mediante adición de H_2O MiliQ para la determinación de aniones solubles como SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- y NH_4^+ de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- $\frac{1}{4}$ de filtro se introdujo en un frasco de plástico con doble tapón KARTELL de 50 ml al que se añadió 30 g de H_2O MiliQ (filtros redondos) o 50 ml de H_2O MiliQ (filtros rectangulares).
- Los frascos se introdujeron en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 20 minutos. Transcurrido el tiempo indicado, se calentaron en una estufa a 60 °C durante toda la noche.
- Al día siguiente, los frascos se sacaron de la estufa y una vez frías, se filtraron las muestras utilizando filtros Whatman número 5.

Por último, se reservó una sección del filtro de una pulgada de diámetro para la determinación del contenido de C_{total} mediante LECO. Para ello se utilizó un toma muestra de 2.5 cm de diámetro. Los círculos de filtros de muestra se colocaron en una gradilla para su posterior traslado y análisis en el laboratorio.

3.3.1.2. Composición química

Las concentraciones de las soluciones resultantes de la digestión ácida se analizaron mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES), obteniéndose las concentraciones de los siguientes elementos: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V y Zn. Estas soluciones también se analizaron por Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada por Inducción (ICP-MS) para determinar las concentraciones de Li, Be, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th y U.

Ambas técnicas se encuentran disponibles en los Servicios Centrales de Investigación (www.uhu.es/scid/) y en el Instituto CIDERTA (www.uhu.es/licauh/) de la Universidad de Huelva. Como se puede observar, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr y Zn han sido determinados por ambas técnicas analíticas, aunque el límite de detección es más bajo con la técnica ICP-MS que ICP-OES. Esta repetición permitió considerar, según el límite de detección, el análisis más correcto e incluso verificar que las concentraciones obtenidas tanto por ICP-OES como por ICP-MS fueran similares.

La Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES) es una de las técnicas analíticas más útiles al poseer un gran potencial en el análisis multielemental, con una respuesta lineal amplia y un efecto matriz muy limitado. Los patrones de solución del ICP-OES se prepararon en función de la muestra a analizar a partir de estándares de calibración homologados. En nuestro caso, partimos de 4 soluciones multielementales de “High-Purity Standards” para preparar nuestros estándares de calibración. Estas soluciones contienen los siguientes elementos:

- Solución A: Al, As, Ba, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Se, Na, Sr, Tl, V y Zn en una concentración de 200 ppm.
- Solución B: Sb, Mo, P, Si, Ag, Sn en concentración variada (50, 200 y 1000).
- Solución de Ti de 1000 ppm.
- Solución de S de 10000 ppm.

El equipo utilizado fue ULTIMA 2 de YOBIN IVON (Fig. 3.5).

La precisión y exactitud media de los elementos se encontraron en el rango de $< 5\%$ según el análisis del estándar de referencia internacional NIST 1663b “fly-ash”.



Fig. 3.5. Equipos de ICP-OES (Ultima 2 YOBIN IVON), ICP-MS (HP4500), Cromatografía Iónica (DIONEX DX120) y LECO SC-144DR (de izquierda a derecha y superior a inferior).

La Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada por Inducción (ICP-MS) es otra técnica analítica muy importante para el análisis elemental, debido a sus bajos límites de detección para la mayoría de los elementos, su alto grado de selectividad y su buena precisión y exactitud, además de su capacidad multielemental y rapidez de análisis. El equipo utilizado fue HP4500 (Fig. 3.5). La sintonía del ICP-MS fue realizada con una solución constituida por 10 ppb de ^7Li , ^{89}Y y ^{205}Tl , obteniéndose una sensibilidad inferior al 5% R.S.D. Antes de analizar las muestras, se realizó una calibración externa utilizando un blanco y soluciones multielementales al 5% de HNO_3 de 1 ppb, 10 ppb, 50 ppb y 100 ppb. Los estándares de calibración utilizados fueron las

soluciones Spec® 1 (tierras raras: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nb, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb), Spec® 2 (alcalinos, alcalino-térreos y metales: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) y Spec® 4 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr). La precisión y exactitud de la mayoría de los elementos se encontraron en el rango de 5-10%, también obtenido mediante el análisis del estándar NIST1663b. El límite de detección para la mayor parte de los elementos se situó en 0.01 ppm.

Las concentraciones en SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- y NH_4^+ de los lixiviados de los filtros fueron analizados mediante Cromatografía Iónica en un cromatógrafo DIONEX DX-120 (Fig. 3.5) con columna separadora de aniones IonPac AS9-HC 4·250 mm y membrana supresora ASRS-ULTRA II (4-mm). Se trabajó con carbonato de sodio suprapur 9 mM como eluyente en régimen isocrático a un flujo de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. La calibración fue externa general con patrones de concentraciones que variaban entre: 0.1 - 25 ppm para fluoruros, 0.1 - 25 para bromuros, 0.1 - 25 para nitritos, 0.3 - 125 para nitratos, 0.5 - 250 para cloruros, y 1 - 250 para sulfatos, estableciéndose distintos rangos en función de la concentración de las muestras. Para la preparación de los estándares de calibración se utilizaron patrones para cromatografía de 1000 ppm de Merck.

Los límites de detección del método para los distintos aniones fueron: 0.1 ppm para fluoruros, 0.1 ppm para bromuros, 0.1 ppm para nitritos, 0.3 ppm para nitratos, 0.5 ppm para cloruros, y 0.5 ppm para sulfatos.

Por último el contenido en Carbono Total se analizó mediante un equipo LECO SC-144DR (Fig. 3.5). La calibración y puesta a punto del equipo se realizó con un Standard LECO® de 1% de C total. Las navetas portamuestras fueron sometidas previamente a un choque térmico de 1200 °C con objeto de reducir la presencia de cualquier compuesto de C. La secuencia consistió en el análisis de 2 blancos, 2 standard 1%, 8 muestras de filtros, 2 standard 1%, 8 muestras de filtros, etc. La precisión y exactitud de la medida fue contrastada con el análisis repetido del Standard LECO® de 1%, siendo inferior al 2%.

Las determinaciones indirectas se obtuvieron a partir de los datos analíticos según las siguientes consideraciones:

- Las concentraciones de carbonato y sílice se determinaron estequiométricamente a partir de los contenidos de Ca, Mg y Al, según ecuaciones experimentales obtenidas previamente (Querol et al., 2001):

$$\text{SiO}_2 = 2.5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \qquad \text{CO}_3^{2-} = 1.5 \cdot \text{Ca} + 2.5 \cdot \text{Mg}$$

- La concentración de SO_4^{2-} no marino se determinó por sustracción del SO_4^{2-} marino a partir de la concentración de Na^+ (mayoritariamente marino) en base a las siguientes ecuaciones:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ marino} = \text{Na} \cdot 0.25 \qquad \text{SO}_4^{2-} \text{ antrop} = \text{SO}_4^{2-} \text{ total} - \text{SO}_4^{2-} \text{ marino}$$

- Los niveles de carbono incluyen carbono orgánico + carbono elemental (OC+EC) y carbono mineral (MC). La fracción de $\text{C}_{\text{no mineral}}$ o $\text{C}_{\text{elemental + orgánico}}$ (OC+EC) se obtuvo sustrayendo el C del $\text{C}_{\text{mineral}}$ deducido éste último estequiométricamente a partir de CO_3^{2-} del C_{total} . Las moléculas de Ca se encuentran formando CaCO_3 , sin embargo, hay una pequeña fracción de nitrato en forma de CaNO_3 formada según la reacción $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$, implicando la volatilización del MC (Rodríguez et al., 2002). Así, es posible una ligera sobrestimación del MC que origina una ligera subestimación de los niveles de OC + EC.

Los componentes químicos del PM se agruparon en cuatro grupos principales: (a) Crustal o Materia Mineral (suma de Al_2O_3 , SiO_2 , CO_3^{2-} , Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ti y P), (b) Componente Marina (suma de Cl^- y Na^+), (c) Materia Orgánica y Carbono Elemental, OM + EC, y (d) Aerosoles inorgánicos secundarios, SIA (suma de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+).

3.3.2. Muestreo con resolución horaria y análisis PIXE

Se ha empleado un muestreador “streaker” (PIXE International Corporation) en la toma de partículas finas ($< 2.5 \mu\text{m}$ de diámetro aerodinámico) y gruesas ($2.5 - 10 \mu\text{m}$) con resolución horaria (D'Alessandro et al., 2003). La fracción fina se deposita en un filtro Nucleopore® de 0.4 mm de diámetro de poro y la fracción gruesa sobre un filtro Kapton® cubierto de parafina. El muestreo de ambas fracciones es simultáneo en el mismo equipo. El caudal, la velocidad de rotación del filtro, así como el tamaño haz en

el análisis, se ajustaron para obtener una resolución horaria de la composición química de PM_{10} y $PM_{2.5-10}$.

Las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5-10}$ tomadas con el streaker se analizaron usando la técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) mediante el empleo de un acelerador 3 MV Tandetron en los laboratorios LABEC del INFN de la Universidad de Florencia, Italia. Esta técnica ha sido previamente aplicada al análisis de aerosoles en ambientes industriales (Chiari et al., 2005) y urbanos (Chiari et al., 2006).

Mediante esta técnica PIXE se han determinado las concentraciones horarias de elementos traza (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr y Pb) y mayoritarios (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca) en ambas fracciones.

El haz de protones con una energía de 3 MeV e intensidad entre 20-30 nA, escanea las diferentes bandas correspondientes a cada hora de muestreo. Cada una de ellas es irradiada durante 200 segundos aproximadamente. El espectro resultante es ajustado mediante el software GUPIX (Maxwell et al 1995). Las concentraciones de los elementos se han obtenido mediante una curva de calibración a partir del análisis de una serie de estándares de densidad de área conocida. La incertidumbre fue aproximadamente del 5% debido principalmente a las incertidumbres de los estándares (Chiari et al., 2006). Los límites de detección fueron de $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para elementos de bajo número atómico (Z) y aproximadamente $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para elementos con valores de Z intermedios.

3.3.3. Contribución de fuentes

Para llevar a cabo la identificación y contribución de fuentes que afectan a la zona de estudio se ha aplicado una técnica basada en modelo receptor. Esta técnica agrupa los distintos componentes medidos en PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Thurston y Spengler, 1985) y posteriormente se asignan a fuentes concretas mediante análisis factorial.

Mediante el análisis factorial se pretende reducir un número de variables a un número menor de factores que contengan el máximo de información presente en el conjunto de datos iniciales (Hopke, 1991, Marcazzan et al., 2003).

Para asegurar que los elementos con bajas concentraciones sean tratados igualmente que aquellos con altas concentraciones, el análisis de componentes principales requiere que el conjunto de datos originales sea normalizados (Marcazzan et al., 2003).

A partir de una matriz de concentraciones de los componentes mayores y trazas para cada uno de los días de muestreo realizados para PM_{10} y $PM_{2.5}$, se obtienen factores principales, que son combinaciones lineales de todos los elementos considerados en la matriz inicial.

Cada factor determina una fuente, compuesta por los principales elementos emitidos por cada una de ellas con unos coeficientes (o cargas) más altos en el factor correspondiente. Este tipo de análisis utiliza los coeficientes de correlación para la obtención de los factores. El número de factores que se obtienen es igual al número de variables originales, lo cual no implica que cada uno de estos factores tenga un significado físico. Por ello el número de factores posibles a obtener viene restringido por una varianza mayor que la de los elementos originales. Al ser datos normalizados, su varianza es uno; así el principal criterio de restricción del número de factores posibles a obtener es que su varianza, *autovalor* o *eigenvalue* sea mayor de uno.

Una vez determinado el número de factores (fuentes), se analiza el perfil químico obtenido con mayor carga y su relación con posibles fuentes de emisión. Para la interpretación sólo se han considerado los factores con un valor absoluto superior a 0.5. El conjunto de factores seleccionados debe explicar un porcentaje entre 70 y 85% de la varianza total acumulada para que pueda considerarse representativo (D'Alessandro et al., 2003).

Posteriormente y una vez determinado el número de factores y su perfil químico, se realiza una estimación cuantitativa de la masa de PM_{10} y $PM_{2.5}$ que es aportada por cada una de las fuentes o factores para cada día de muestreo. Para ello se ha seguido la metodología descrita por Thurston y Spengler (1985), que utiliza los valores que para cada día toman los factores (o “scores”) obtenidos a partir de las concentraciones diarias de los elementos. Estos “scores” son proporcionales a la carga de masa asociada a cada fuente para cada día. Como los valores de concentración están normalizados, los valores de los “scores” también lo están, por lo que se hace referencia a un valor medio y no a un valor nulo. Por lo tanto, el cálculo del valor del “score” corresponde a una muestra

ficticia de masa cero y se transforman los valores de todos los scores diarios, substrayendo este valor. A estos nuevos scores se les denomina absolutos.

Al realizar la regresión lineal múltiple de los valores diarios de PM_{10} y $PM_{2.5}$ sobre los correspondientes “scores” absolutos, se obtienen coeficientes que permiten la transformación de los scores absolutos diarios en valores de masas de cada fuente.

La distribución de masa de cada componente entre las diferentes fuentes se obtienen aplicando de nuevo una regresión lineal múltiple, considerando como variable dependiente la concentración diaria de cada componente y, como variables independientes, las contribuciones diarias de masa de cada fuente previamente obtenidas.

3.4. INTERPRETACIÓN DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE

Con objeto de conocer la procedencia regional de las masas de aire que afectan a la estación de monitorización y diferenciar las fuentes naturales y antropogénicas, se ha empleado un protocolo de etapas basado en el cálculo de retrotrayectorias, estudio de mapas satélite y evaluación de niveles medios registrados en estaciones de muestreo (Escudero et al., 2005):

1. El modelo utilizado para la determinación de retrotrayectorias es el HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Intergrated Trajectory), versión 4 (Draxler, 1994). Las retrotrayectorias se han obtenido para cada día a las 12:00 h UTC, con cálculos a intervalos de 6 horas y tomando el transporte realizado los 5 días anteriores. Las alturas de partida de las retrotrayectorias isentrópicas son 750, 1500 y 2500 m. sobre el nivel del mar (Fig. 3.6). Los sectores distinguidos en el estudio de retrotrayectorias son: AN, ANO, AO (Atlántico Norte, Noroeste y Oeste, respectivamente), NAF (Norte de África), ME (Mediterráneo), EU (Europa) y RE (regional).

2. El estudio de mapas de índice de aerosoles TOMS (NASA, Herman et al., 1997), permite detectar los aerosoles que absorben la radiación ultravioleta a través de una columna atmosférica mediante contrastes espectrales entre longitudes de onda de

340 y 380 nm y permiten conocer el Índice de Aerosol (AI) que es linealmente proporcional al espesor óptico de aerosol (Herrmann et al., 1999, Chiapello et al., 1999, Hsu et al., 1999); AI es proporcional a la intensidad del contenido en polvo, así, a partir de estos mapas se pueden detectar las intrusiones de masas de aire con altos niveles de partículas procedentes del Sahara/Sahel (Fig. 3.6).

3. Se han estudiado mapas de concentración y simulación de aerosoles SKIRON (Fig. 3.6). Este sistema es una versión del modelo ETA/NCEP realizado por el Grupo de Modelización Atmosférica y Predicción del Tiempo de la Universidad de Atenas (Kallos et al. 1997). Se desarrolla inicialmente en la Universidad de Belgrado y el Servicio Hidrometeorológico de Yugoslavia. Este modelo posee una serie de módulos de los que cabe resaltar la predicción de ciclos de polvo en la atmósfera. La versión actual usada en el pronóstico del tiempo es SKIRON 6.0 que cubre un área geográfica comprendida entre 24.15O a 51.75E y 12.90N a 53.40N. La retícula en horizontal es de 0.24° (~24 km) y el número de puntos por grid en el plano X-Y es de 107 x 157. En la vertical hay 32 niveles. El programa requiere 160 MB de memoria y está ejecutado en un PC-Linux/Pentium III a 800 Mhz.

4. También se ha hecho uso de los mapas de concentración de polvo del modelo ICoD-BSC/DREAM (Nickovic et al., 2001). Se facilita una predicción a 72 horas, con un mapa cada seis horas. Los mapas se componen de uno meteorológico en la parte superior que muestra las isobaras a nivel de superficie y la precipitación prevista; y otro en la parte inferior de concentración de aerosoles que muestra las áreas afectadas por masas de aire con polvo mineral de origen desértico y las concentraciones esperadas a nivel de superficie (Fig. 3.6). Además, con estos mapas se puede identificar las áreas fuentes emisoras de material desértico para cada episodio. Hasta Junio de 2005, estos mapas fueron generados en el Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics (ICoD) y a partir de esa fecha, el modelo se ejecuta en el Barcelona Supercomputing Center (BSC).

5. Imágenes satélites del proyecto SeaWiFS (Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor) de la NASA, que genera datos cuantitativos sobre propiedades bio-ópticas de los océanos a escala global traducidos en cambios de color, que dependen del tipo y cantidad de fitoplancton marino (plantas marinas microscópicas) presente en los

océanos (Fig. 3.6). El color en la mayoría de los océanos del mundo se encuentra en la región de la luz visible (longitud de onda de 400 - 700 nm), y varía con la concentración de la clorofila y otros pigmentos presentes en el agua. La utilidad que presenta para nosotros es el estudio de las plumas de polvo producidas en los desiertos.

6. Los mapas NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System) son mapas de espesor óptico de aerosoles troposféricos y de concentración en superficie que se han obtenido por un modelo desarrollado por la Marine Meteorology Division, Naval Research Laboratory (NRL) compaginando los datos obtenidos mediante satélites y simulación y predicciones de aerosoles a escala global (Fig. 3.6). Los resultados se presentan en una única imagen con cuatro mapas: aerosoles globales, sulfatos, polvo superficial y mapa de humo.

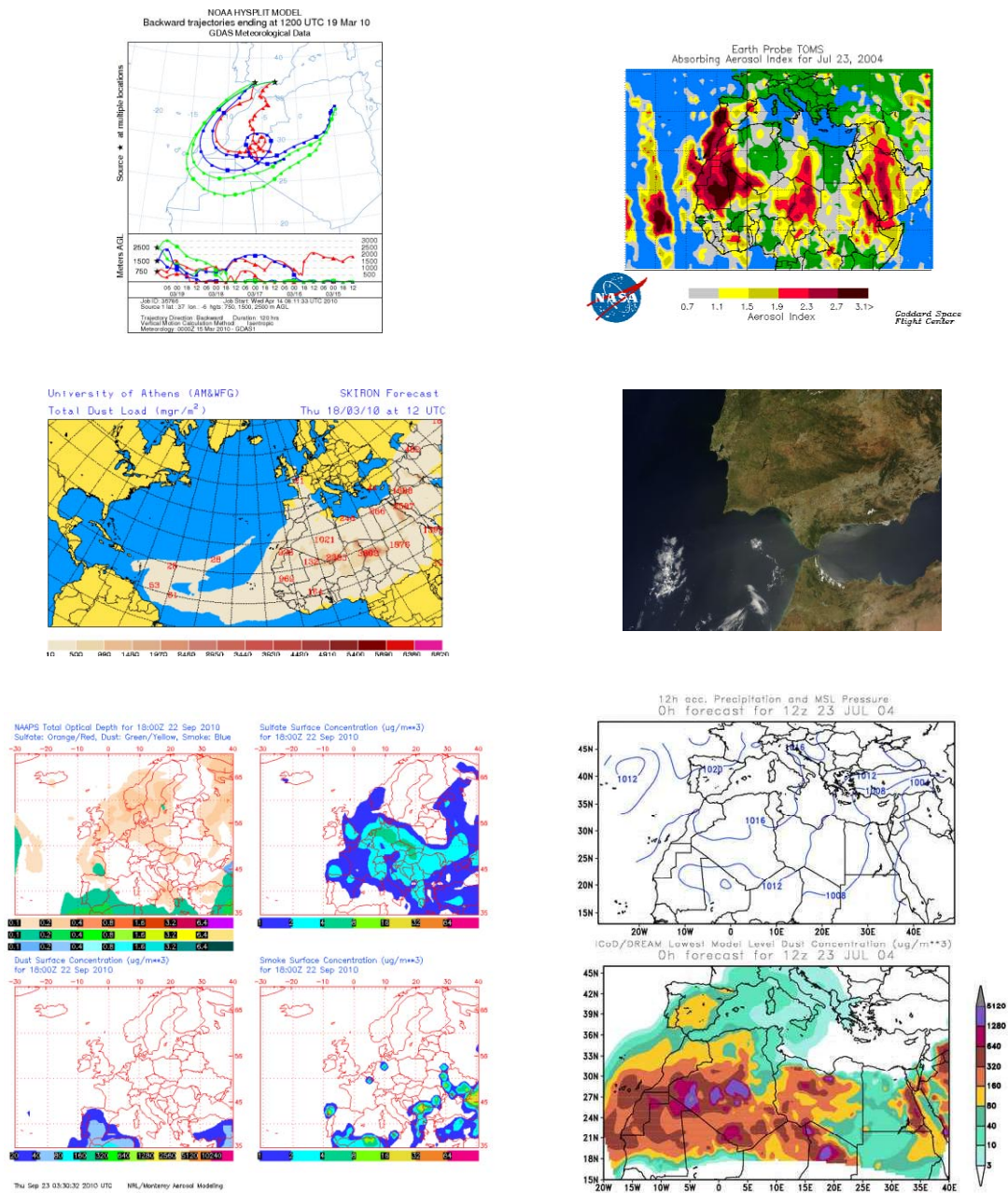


Fig. 3.6. Imagen obtenida según el modelo Hysplit 4 (www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html). Proyecto TOMS (www.toms.gsfc.nasa.gov/ftp://jwocky.gsfc.nasa.gov/pub/tmp/meduse). SKIRON (www.forecast.uoa.gr/forecastnew.html). DREAM (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM.html>). SeaWIFS (www.seawifs.gsfc.nasa.gov/SEAWIFS.html). NAAPS (www.nrlmry.navy.mil/aerosol/) (de izquierda a derecha y superior a inferior).

**4. Caracterización geoquímica de las
emisiones derivadas de una Fundición
de Cobre con impacto en un área
urbana del Suroeste de España**

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS EMISIONES DERIVADAS DE UNA FUNDICIÓN DE COBRE CON IMPACTO EN UN AREA URBANA DEL SUROESTE DE ESPAÑA

Este capítulo está basado en el artículo: Fernández-Camacho, R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. Atmospheric Research 96, 590-601.

4.1. RESUMEN

En este estudio se presentan los niveles y la composición química de muestras de partículas PM₁₀ y PM_{2.5} tomadas en un ambiente de fondo urbano de la ciudad de Huelva (Campus Universitario). Los objetivos son: 1) identificar el perfil químico de las fuentes de PM₁₀ y PM_{2.5}, 2) evaluar si existen compuestos en el PM que presenten alguna peculiaridad en Huelva, con respecto a otras áreas urbanas, 3) cuantificar la contribución de las fuentes identificadas. Para alcanzar estos objetivos se presta una especial atención a las emisiones de la Fundición de Cobre ubicada en la ciudad de estudio. Este trabajo se realizó con datos de dos años, 2004 y 2005.

La concentración media anual de arsénico (en PM_{10}) fue de $4.67 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2004 y $10.59 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2005. Este valor es superior al valor objetivo (media anual) establecido por la UE ($6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en PM_{10} , Comisión Europea, 2004). El 85% del arsénico presente en PM_{10} se encuentra en la fracción $\text{PM}_{2.5}$. Aumentos en las concentraciones de arsénico son sincrónicas con las registradas en otros metales, tales como Cu, Zn, Se, Bi, Pb y Cd. Además, las concentraciones de estos metales son entre 3 y 5 veces superiores a las que generalmente se registran en otras áreas urbanas.

Las emisiones de la Fundición de Cobre representan un 8% del total de la masa de PM_{10} , es decir $3.2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A pesar de que esta fuente es una de las que menos contribuye al total de PM_{10} , la mayoría de los metales pesados de interés ambiental (As, Se, Bi, Cu, Zn...) proceden de ella.

El penacho de la Fundición de Cobre es transportado sobre la ciudad de Huelva bajo condiciones de viento Sur. Este flujo se puede desarrollar bajo escenarios meteorológicos sinópticos, o en condiciones de circulación de brisa durante el periodo diurno. Estas fumigaciones dan lugar a elevadas concentraciones de metales trazas tóxicos y de SO_2 .

Los resultados de este estudio son de interés para la gestión de la calidad del aire en Huelva y pueden ser utilizados para apoyar planes estratégicos de reducción de concentraciones de metales en aire ambiente en el marco de la protección de salud (e.g. 2004/107/CE; 2008/50/EC). Estos resultados sirven de base para abordar el estudio de las partículas ultrafinas que se muestra en capítulos posteriores.

4.2. INTRODUCCIÓN

Las Fundiciones de Cobre son una fuente importante de SO_2 y metales pesados en la atmósfera (Gidhagen et al., 2002; Beavington et al., 2004; Carn et al., 2007). El blíster de cobre se extrae a partir de minerales (sulfuros polimetálicos) por medio de un proceso de fusión, en el que azufre, hierro, cobre, arsénico y otros metales pueden ser liberados a la atmósfera.

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos que afectan a la salud humana (Barcan, 2002; Hedberg et al., 2005; Boyd et al., 2009). La toxicidad depende de su forma química (las especies inorgánicas solubles son más tóxicas que las especies orgánicas) y su estado de oxidación (las especies inorgánicas de As (III) son más tóxicas que las inorgánicas de As (V)), entre otros factores (Mandal y Suzuki, 2002).

El arsénico es reconocido ser un elemento cancerígeno (Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer, 2004), que produce diferentes tipos de cáncer como piel, pulmón y vejiga urinaria (Englyst et al., 2001; Cantor y Lubin, 2007). Además, estudios previos han demostrado que la exposición a arsénico causa otros efectos adversos para la salud como la diabetes mellitus y la hipertensión (Chen et al., 2007; Coronado-González et al., 2007), efectos respiratorios y cardiovasculares, efectos reproductivos y mutagénicos entre otros (e.g. Mandal y Suzuki, 2002).

A continuación se presentan los resultados de un estudio de niveles y caracterización química de PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de monitorización de fondo urbano Campus Universitario en el periodo 2004 -2005 a fin de evaluar el impacto de los penachos de emisión de una Fundición de Cobre en la calidad del aire en la ciudad de Huelva.

La Fundición de Cobre situada cerca de la ciudad de Huelva es la mayor productora en España, la segunda en Europa y la séptima fábrica en el mundo con 320 kilo toneladas Cu/año (Khokhar et al., 2008).

Según diversos estudios, entre los que se encuentra el Atlas Español de la mortalidad (Benach et al., 2003), las mayores tasas de mortandad en España se encuentran en el SO de Andalucía, sobretodo en las provincias de Huelva, Sevilla y Cádiz (Benach et al., 2004).

Desde 2002, se han llevado a cabo varios estudios centrados en la caracterización física y química de las partículas TSP, PM₁₀ y PM_{2.5} tanto en estaciones de medida de fondo urbano (Huelva) como en estaciones rurales (Paterna y Trigueros) (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007; 2008; Sánchez-Rodas et al., 2007). Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que el As, Cu, Zn y Pb en TSP y PM₁₀ están presentes en concentraciones relativamente altas. Se ha sugerido que

la presencia de partículas secundarias mezcladas y enriquecidas en As podrían estar relacionadas con los efectos en la salud (Sánchez de la Campa et al., 2008).

4.3. ÁREA DE ESTUDIO

La ciudad de Huelva (alrededor de 149310 habitantes según los datos del INE) está situada en la parte Sur-occidental de la Comunidad Autónoma de Andalucía (España) (Fig. 3.1). La ciudad se encuentra entre los ríos Odiel y Tinto, que definen el estuario conocido como la Ría de Huelva en la costa atlántica.

Este área tiene un clima Atlántico seco con veranos muy calurosos (alrededor de 520 mm/año y 35 mm como media durante el periodo junio-septiembre). Las principales direcciones de viento en la zona de estudio son NO, SO y NE con frecuencias de entre 22% y 28% debido a la influencia de la circulación de la brisa adaptada a la topografía del estuario (NO para el valle del Odiel y NE para el valle del Tinto) (Ramos, 1991). Los vientos de componente N, O y E también están presentes pero en menor porcentaje (< 8%). Los vientos de componente Atlántico (O) se producen durante el mes de Enero, y se asocian a sistemas de bajas presiones y altas precipitaciones.

En 1965, la Fundición de Cobre se ubica cerca de la ciudad de Huelva, coincidiendo con el desarrollo de un gran Proyecto de Industrialización Química y Petroquímica (Primer Plan de Desarrollo). La Fundición de Cobre está situada 1.5 km al Sur del Polígono Industrial Punta del Sebo. La producción de cobre se realiza a partir de concentrados de cobre. Durante la fundición, importantes concentraciones de SO₂, H₂SO₄, As, Sb, Pb, Zn, Sn y otros metales pueden ser emitidos a la atmósfera (Registro Europeo de Emisiones Contaminantes, EPER: <http://eper.ec.europa.eu/eper/>).

Además, en el Polígono Industrial Punta del Sebo, otras fábricas producen ácido fosfórico y diversos productos de fosfato. La producción acumulada es de alrededor de 9.2·10⁵ toneladas/año de NH₄⁺ y fosfatos de sodio, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y silicato de sodio. Los residuos con altas concentraciones en PO₄³⁻, F⁻, SO₄²⁻, Fe³⁺ y Cu²⁺ procedentes de las actividades de estas fábricas (principalmente de la producción de

ácidos sulfúrico y fosfórico) se depositan en balsas de gran tamaño (3 km² de extensión) situadas en el extremo Este de la ciudad de Huelva (Fig. 3.1), conocidas vulgarmente como “balsas de fosfoyesos”.

El Polígono Petroquímico Nuevo Puerto está situado a 14 km S - SE de la ciudad de Huelva. El complejo produce 2.0·10⁶ Toneladas/año de productos derivados del petróleo, como fuel-oil, nafta, gasoil, gasolina, methilamina, fenol y acetona. La Refinería de Petróleo emite a la atmósfera hidrocarburos, SO₂, NO_x, NH₃, Ni y V (ver el Registro Europeo de Emisiones Contaminantes).

La gran variedad de fuentes de emisión, la proximidad de los polígonos industriales a la ciudad de Huelva y la localización costera de las dos zonas industriales al Sur de la ciudad, son responsables del frecuente impacto de los penachos industriales sobre la ciudad de al Huelva (Querol et al. 2002; Alastuey et al. 2006; Sánchez de la Campa et al. 2008). La entrada de brisa marina durante el día transporta los penachos de origen industrial hacia la ciudad (Sánchez de la Campa et al., 2007).

La ciudad de Huelva también está influenciada por contribuciones naturales de PM, tal como la que representan los aportes de materia mineral, o crustal, desde el Norte de África. La frecuencia anual de este fenómeno natural es de ~20% de los días en el Sur de España (Sánchez de la Campa et al., 2007).

4.4. METODOLOGÍA

4.4.1. Muestreo y medidas

Durante los años 2004 y 2005, se realizó la monitorización y muestreo de contaminantes en fase gas (NO_x, SO₂, CO y O₃) y material particulado atmosférico en la estación de fondo urbano Campus Universitario (Fig. 3.1), perteneciente a la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía.

La estación Campus Universitario está equipada con instrumentación automática para medir contaminantes en fase gas (SO₂, CO, NO_x y O₃) y niveles de PM₁₀. Además, los

niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 se obtienen en tiempo real por medio de un contador óptico de partículas (GRIMM 1107). Las medidas automáticas de PM fueron convertidas a equivalentes gravimétricos mediante muestreo paralelo en filtro y siguiendo el procedimiento que establece la legislación EU.

El muestreo de PM_{10} se realizó mediante captadores de alto volumen Graseby Andersen (EN12341, $68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), a razón de una muestra de 24 horas por semana. Además, se utilizaron captadores de alto volumen MCV (CAVF-PM1025, $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) equipados con una entrada de $PM_{2.5}$, también a razón de una muestra de 24 horas por semana. En ambos casos, se aplicó una estrategia de muestreo cada ocho días con objeto de tener representatividad de todos los días de la semana. Las fracciones de PM se muestrearon en filtros de fibra de cuarzo, marca Schleicher and Schuell QF20.

4.4.2. Tratamiento y análisis de muestras

Los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se obtuvieron a través de pesada de los filtros utilizando procedimientos estándares.

El análisis químico se realizó mediante múltiples técnicas (ICP-OES, ICP-MS, cromatografía iónica y análisis elemental) y determinaciones multielementales.

La mitad de cada filtro fue digerida usando ácidos inorgánicos fuertes (2.5 ml HNO_3 ; 5 ml HF; 2.5 ml HClO_4 , Querol et al., 2001). Las determinaciones de los elementos mayores y trazas en la digestión resultante se realizaron mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada por Inducción (ICP-MS), respectivamente (Querol et al., 1999). De cada stock de filtros utilizado para el muestreo, se analizó un filtro blanco simultáneamente a sus respectivas muestras. Las correspondientes concentraciones del filtro blanco se restaron de cada muestra. Para el control de análisis, se añadió 0.05 g del material de referencia NIST 1633b (cenizas volantes) a una fracción de un filtro blanco para comprobar la exactitud de los análisis químicos. Para la mayoría de los elementos, la precisión y exactitud media fueron inferiores a los errores típicos de análisis (5 - 3% y < 10% para ICP-OES e ICP-MS, respectivamente).

Las concentraciones de iones solubles (sulfato, nitrato, cloruro y amonio) se analizaron por cromatografía iónica. Anteriormente, una fracción soluble de una cuarta parte de cada filtro se extrajo con agua destilada a 60 °C. Por último, el 1/4 restante de cada filtro se utilizó para determinar el contenido de C_{total} con un instrumento LECO SC-144 DR.

Se calcularon también determinaciones indirectas de algunos compuestos. El contenido de sílice y carbonato se determinó estequiométricamente a partir del contenido de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas por Querol et al. (2001): $3Al_2O_3 = SiO_2$; $1.5Ca + 2.5Mg = CO_3^{2-}$. Los niveles de $C_{no-mineral}$ (carbono orgánico “OC” más carbono elemental “EC”) y $SO_4^{2-}_{no-marino}$ se obtuvieron sustrayendo el $C_{carbonato}$ del C_{total} y el $SO_4^{2-}_{marino}$ (determinado indirectamente por estequiometría de los niveles de Na).

Los componentes químicos del PM se agruparon en cuatro grupos principales: (a) Crustal o Materia mineral (suma de Al_2O_3 , SiO_2 , CO_3^{2-} , Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ti y P), (b) Componente Marina (suma de Cl^- y Na^+), (c) Materia Orgánica y Carbono Elemental, OM + EC, y (d) Aerosoles inorgánicos secundarios, SIA (suma de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+).

4.4.3. Origen de las masas de aire

A fin de evaluar el origen de las masas de aire que influyen en la estación de muestreo y diferenciar las fuentes naturales y antropogénicas, se utilizó un protocolo compuesto de varias etapas (Escudero et al., 2005):

- a) Determinación de retrotrayectorias tomando el transporte realizado los 5 días anteriores (comenzando a las 12:00h, en alturas de 750, 1500 y 2500 m. sobre la superficie, con cálculos a intervalos de 6 horas) usando el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Draxler, 1994).
- b) Mapas TOMS de índice de aerosol. Los mapas representan la carga vertical de polvo integrada (NASA, Herman et al., 1997).
- c) Simulaciones SKIRON para la distribución de la carga de polvo sobre el Sur de Europa (los mapas representan la carga vertical de polvo integrada, Kallos et al., 1997).

- d) Imágenes de satélite del Proyecto SeaWiFS-Proyecto de la NASA (McClain et al., 1998) cuando los penachos de polvo del desierto son frecuentes.
- e) Mapas de concentración de polvo del modelo ICoD-BSC/DREAM (Nickovic et al., 2001). Estos mapas se componen de uno meteorológico que muestra las isobaras a nivel de superficie y la precipitación prevista; y otro de concentración de aerosoles que muestra las áreas afectadas por masas de aire con polvo mineral de origen desértico y las concentraciones esperadas a nivel de superficie.
- f) NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System) que incluye aerosoles globales, previsiones de 5 días de polvo, humo y sulfato así como la comparación con análisis por satélite.

4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.5.1. Niveles de material particulado y gases contaminantes

La Figura 4.1 representa la variación temporal de las concentraciones medias diarias de los contaminantes en fase gas. Los valores de NO_x y O_3 muestran una tendencia estacional, con niveles máximos en verano para el O_3 y máximos en invierno para el NO_x (Fig. 4.1A). SO_2 muestra un comportamiento en zig-zag (Fig. 4.1A), registrando principalmente el impacto de las emisiones de la fábrica de Fundición de Cobre sobre la ciudad de Huelva.

Las concentraciones medias anuales de los gases contaminantes fueron bajas (NO_2 : 15 y 9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; SO_2 : 5 y 7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; y O_3 : 55 y 62 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2004 y 2005, respectivamente) (Tabla 4.1). Los niveles máximos de SO_2 (alrededor de 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se alcanzaron durante periodos de varias horas y bajo la influencia de vientos del tercer cuadrante (SO).

La variación estacional de los niveles medios diarios de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ se presentan en la Figura 4.1B. Los niveles máximos de partículas se registraron en los meses de verano y en Febrero y Marzo. Los mayores niveles de PM_{10} se midieron en el verano de 2004,

cuando influyeron procesos de transporte de polvo desde el Norte de África. En Febrero de 2004, los niveles máximos de PM se produjeron simultáneamente con altas concentraciones de SO₂, muy probablemente asociados a las emisiones industriales de la Fundición de Cobre.

Entre 2004 y 2005, se registraron concentraciones medias diarias superiores a 50 µgPM₁₀·m⁻³ durante un total de 168 días (Fig. 4.1). Estas superaciones se han clasificado en dos categorías (Fig. 4.1): a) inducidas por transporte de materia mineral desde el Norte de África (45%), y b) inducidas por causas antropogénicas (55%). La superaciones del valor límite diario debido a la aparición de episodios de masas de aire del Norte de África tuvieron lugar en Febrero y Marzo y durante los meses de verano, mientras que los que se atribuyeron a causas antropogénicas relacionadas principalmente con las emisiones de la Fundición de Cobre, se registraron en primavera, Junio-Septiembre y Noviembre-Diciembre (meses de invierno).

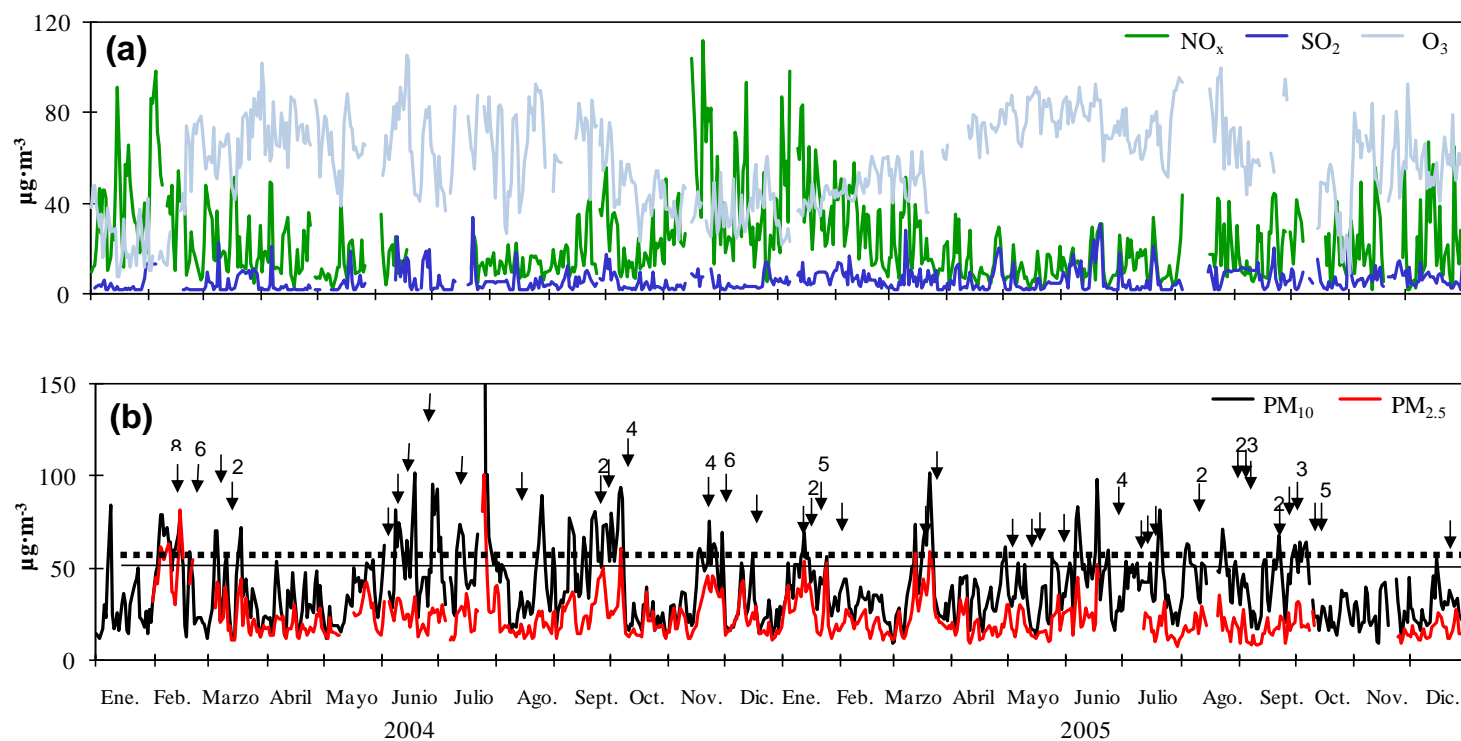


Fig. 4.1. a) Series temporales de los niveles diarios de NO_x, SO₂ y O₃ registrados en la estación de muestreo Campus Universitario durante 2004 y 2005. b) Series temporales de los niveles diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de muestreo Campus Universitario durante 2004 y 2005. Se presentan los límites diarios para 2004 (55 µg·m⁻³; línea punteada) y para 2005 (50 µg·m⁻³; línea sólida). Las flechas negras indican las superaciones del límite diario establecido para el año 2005 que pueden ser atribuidas a causas antropogénicas. Encima de cada flecha se indica el número de días de cada evento.

Tabla 4.1. Niveles medios mensuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (µg·m⁻³) y superaciones del valor límite diario en la estación de Campus Universitario durante 2004 y 2005 (n> 50). También se indican las superaciones atribuidas a intrusiones de masas de aire procedentes del Norte de África (N > 50 Sah).

2004 µg·m ⁻³	NO ₂	SO ₂	O ₃	BETA		GRIMM		n>50	N>50 Sah
				PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁		
Enero	18	4	27	28	28	ND	ND	1	1
Febrero	20	5	41	43	57	53	42	16	1
Marzo	17	6	65	36	36	24	15	8	6
Abril	15	3	74	29	30	18	13	1	1
Mayo	10	5	65	30	32	22	16	3	2
Junio	13	10	70	46	56	24	16	13	9
Julio	11	6	63	66	68	30	20	17	14
Agosto	8	5	65	35	41	19	12	8	7
Septiembre	13	6	68	47	52	27	19	16	9
Octubre	11	5	48	45	36	22	14	7	7
Noviembre	22	5	36	47	41	28	21	11	1
Diciembre	16	5	40	28	26	20	14	2	1
Media anual	15	5	55	40	40	25	17	103	59
2005 µg·m ⁻³	NO ₂	SO ₂	O ₃	BETA		GRIMM		n>50	N>50 Sah
				PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁		
Enero	19	7	37	42	43	29	22	9	0
Febrero	14	7	50	27	30	19	13	0	0
Marzo	10	6	52	53	40	27	17	10	7
Abril	5	7	73	33	34	18	12	3	1
Mayo	4	4	80	35	33	19	12	5	2
Junio	8	10	79	41	47	27	19	12	3
Julio	7	5	70	40	40	16	11	6	2
Agosto	12	7	81	47	49	20	13	13	2
Septiembre	9	9	63	39	40	15	10	0	0
Octubre	8	6	37	32	33	ND	ND	5	0
Noviembre	7	8	60	27	26	ND	ND	0	0
Diciembre	5	7	59	26	28	16	11	1	0
Media anual	9	7	62	36	37	20	14	64	17

Con el fin de evaluar la influencia de las emisiones de la Fundición de Cobre, se presenta un diagrama de rosa de vientos con las concentraciones de PM_{10} y SO_2 para cada dirección del viento durante el periodo de estudio (Fig. 4.2). Las mayores concentraciones de SO_2 se registraron cuando el viento procedía del SO, coincidiendo con la localización de la Fundición de Cobre (Fig. 3.1). Este comportamiento no se observó en PM_{10} . Si bien es cierto que las emisiones de la Fundición de Cobre pueden contribuir a las concentraciones de PM_{10} , éstas no parecen ser la fuente predominante.

Los niveles medios anuales de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ fueron $40 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ y $25 \mu\text{gPM}_{2.5}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2004 y $37 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ y $20 \mu\text{gPM}_{2.5}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2005 (Tabla 4.1). El primero coincide con el límite propuesto por la Directiva 2008/50/EC de la Unión Europea para el año 2005 ($40 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$).

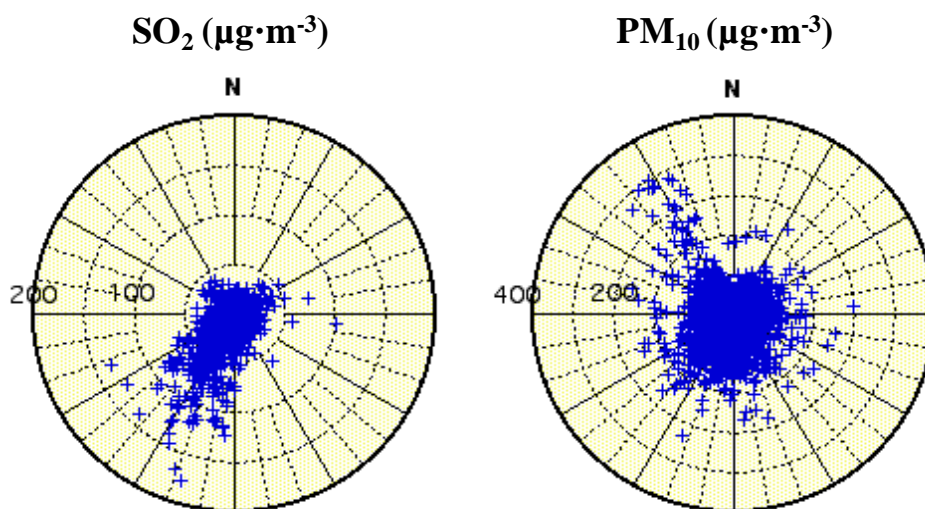


Fig. 4.2. Concentraciones medias horarias de PM_{10} y SO_2 para cada dirección del viento registrada en la estación de muestreo Campus Universitario durante 2004-2005.

4.5.2. Composición química de las partículas PM₁₀ y PM_{2.5}

La Tabla 4.2 muestra las concentraciones diarias medias y máximas de los componentes mayores y trazas en PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en la estación de muestreo Campus Universitario (Huelva) durante 2004 - 2005. Se analizaron un total de 83 muestras de PM₁₀ y 84 muestras de PM_{2.5}.

Los niveles medios diarios obtenidos usando el método gravimétrico fueron 42 y 38 $\mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2004 y 2005, respectivamente. Estos niveles fueron similares a los obtenidos a partir de los datos de los equipos automáticos convertidos a equivalentes gravimétricos (GRIMM, 40 y 37 $\mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). En Campus Universitario, los niveles de PM₁₀ se encuentran en el rango normal para las estaciones de fondo urbano en España (30 - 46 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Querol et al., 2004a, 2008). Además, estos valores coinciden con el valor medio anual obtenido por Sánchez de la Campa et al. (2007) (37 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en la estación de fondo Manuel Lois en la ciudad de Huelva, entre Julio de 2001 y Junio de 2002.

La materia mineral, o fracción crustal (suma de CO_3^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, K y Fe), presentó una mayor contribución en 2005 (39%) que en 2004 (33%). Estos compuestos son mayores a los obtenidos en otras estaciones de fondo urbano y rural en la Península Ibérica (e.g. Monanegra - Teruel, Alcobendas – Madrid o Tarragona) y las Islas Canarias (Querol et al., 2004b). Los compuestos crustales presentaron concentraciones altas en verano debido a la resuspensión del suelo. Además, se identificaron picos esporádicos de estos elementos, especialmente en el verano de 2004 (Fig. 4.3), que fueron correlacionados con las masas de polvo del Sahara detectadas mediante el análisis de retrotrayectorias, mapas de índice de aerosoles TOMS y simulaciones DREAM o SKIRON.

Tabla 4.2. Niveles diarios medios y máximos de PM₁₀ y PM_{2.5}, y componentes mayores y traza medidos en el Campus Universitario (Huelva) durante 2004-2005.

N	2004				2005			
	PM ₁₀ 44		PM _{2.5} 43		PM ₁₀ 39		PM _{2.5} 42	
	Media	Máx.	Media	Máx.	Media	Máx.	Media	Máx.
µg·m ⁻³								
PM	42	171	26	95	38	66	20	37
C _{total}	6.15	14.9	4.19	16.4	6.52	12.1	4.76	9.92
C _{org}	5.65	12.3	4.07	15.1	6.00	11.4	4.63	9.51
C _{nm}	6.77	14.7	4.89	18.1	7.20	13.6	5.56	11.4
CO ₃ ⁼	2.52	14.9	0.60	6.50	3.46	8.17	0.67	2.36
SiO ₂	6.29	60.7	1.73	29.0	5.69	14.8	0.88	3.32
Al ₂ O ₃	2.10	20.2	0.58	9.68	1.90	4.93	0.29	1.11
Ca	1.16	5.72	0.25	2.51	1.77	4.46	0.31	1.20
K	0.49	3.33	0.22	1.66	0.47	1.35	0.17	0.80
Na	0.63	2.07	0.14	0.46	0.98	2.77	0.19	0.58
Mg	0.31	2.54	0.08	1.10	0.32	0.59	0.09	0.22
Fe	0.82	6.25	0.22	2.97	0.87	1.90	0.16	0.49
PO ₄ ³⁻	0.38	2.97	0.12	0.57	0.52	1.95	0.16	0.64
SO ₄ ²⁻	4.59	18.9	4.04	15.86	4.20	10.4	4.19	13.6
F ⁻	0.17	2.52	<0.01	<0.01	0.05	0.85	<0.01	<0.01
SO ₄ ²⁻ antropog	4.43	18.5	4.01	15.8	3.95	10.1	4.15	13.6
SO ₄ ²⁻ marino	0.16	0.52	0.04	0.11	0.24	0.69	0.05	0.15
NO ₃ ⁻	3.16	8.32	1.59	4.71	3.45	12.0	1.68	7.88
Cl	0.92	4.23	0.29	1.23	1.07	4.51	0.31	1.38
NH ₄ ⁺	1.54	5.93	2.21	10.7	1.30	5.01	1.58	5.52
Total	31.9		17.0	84.4	33.2		16.3	29.6
%	76.4	102	64.8	116	88.6	133	82.4	108
Indeterm..	23.6	70.4	35.2	74.7	11.4	29.2	17.6	40.4
Crustal	33.0	65.3	14.3	55.5	39.1	59.2	13.4	32.0
Marino	4.85	25.4	2.10	11.0	6.96	25.1	3.21	11.3
Secundario	21.9	48.0	29.8	79.3	23.5	50.4	37.6	61.2
C _{nm}	16.2	49.2	18.6	57.1	19.2	60.7	28.2	62.3
ng·m ⁻³								
Li	0.75	5.97	0.15	3.43	0.64	1.66	0.12	0.34
Be	0.03	0.35	0.01	0.14	0.03	0.07	<0.01	0.02
Sc	0.18	1.86	0.04	0.94	0.15	0.43	0.01	0.06
Ti	151	978	42.0	571	46.7	145	16.5	39.0
V	7.01	17.4	4.57	14.9	5.63	13.8	4.48	19.4
Cr	2.56	11.76	0.88	4.78	1.94	6.44	0.28	2.37
Mn	37.1	350	3.97	52.8	10.1	33.8	3.71	10.1
Co	0.40	2.37	0.16	1.33	0.34	0.84	0.13	0.38
Ni	3.79	30.0	1.79	7.29	2.67	6.92	2.38	7.49
Cu	27.2	113	14.2	47.5	124	858	28.5	90.6
Zn	29.3	82.8	26.8	141	31.8	120.2	31.0	84.7
Ga	0.65	4.44	0.36	5.23	0.47	2.19	0.23	1.26
Ge	0.22	0.93	0.04	0.33	0.05	0.32	0.01	0.09
As	4.67	22.4	3.04	19.0	10.6	62.1	9.18	60.3
Se	1.19	8.75	0.78	4.93	2.33	26.6	1.55	16.9
Rb	1.76	11.3	0.57	7.28	1.54	3.52	0.42	1.18
Sr	5.93	97.1	1.34	15.7	4.16	10.4	1.06	3.27
Y	0.47	2.83	0.18	1.67	0.27	0.84	0.14	0.45
Zr	2.98	10.1	2.46	9.01	1.39	17.1	0.25	1.91
Nb	0.27	2.14	0.12	1.35	0.14	0.53	0.01	0.12
Mo	0.63	3.49	0.33	3.42	0.24	2.71	0.38	3.94
Cd	0.33	1.14	0.26	1.29	1.06	5.22	0.85	4.17
Cs	0.05	0.68	0.01	0.25	0.05	0.21	<0.01	0.04
Ba	9.01	53.1	7.75	95.8	7.16	33.4	5.02	21.2
Σ REE	2.89	22.8	0.88	13.2	2.21	5.73	0.76	1.98
Ta	0.11	1.13	0.09	1.09	0.00	0.04	<0.01	<0.01
W	0.03	0.18	<0.01	0.08	0.03	0.16	0.01	0.23
Tl	0.03	0.18	<0.01	0.13	0.11	0.52	0.08	0.49
Pb	12.7	34.0	9.57	28.7	19.3	74.0	19.4	80.4
Bi	0.37	2.10	0.20	1.70	1.27	6.55	1.08	5.88
Th	0.20	1.48	0.06	0.82	0.11	0.36	0.04	0.12
U	0.17	0.52	0.05	0.27	0.11	0.50	0.07	0.22

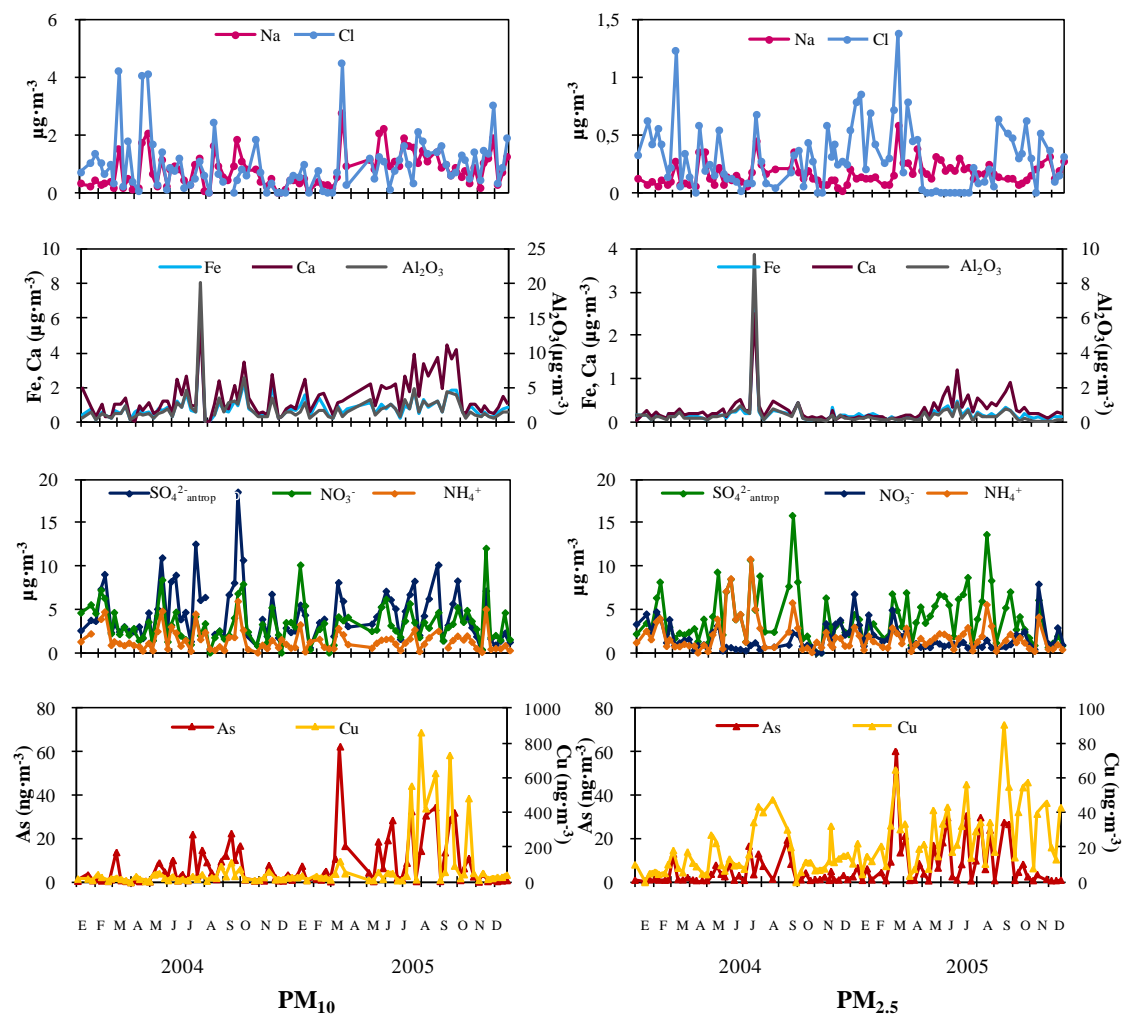


Fig. 4.3. Series temporales de las concentraciones de componentes mayores y traza en PM_{10} y $PM_{2.5}$ medidos en la estación de muestreo Campus Universitario durante 2004-2005.

Los compuestos de origen marino (Na , Mg , SO_4^{2-} marino, Cl) en PM_{10} presentaron concentraciones similares en 2004 (5%) y 2005 (7%) y están en el rango de las zonas costeras de la Península Ibérica (4 - 9%, Querol et al., 2004b).

Las series temporales de los niveles de Cl y Na mostraron picos de concentración simultáneos debido a la alta influencia de las emisiones marinas en esta zona de la costa atlántica, presentando una evolución sincrónica durante el periodo invernal, especialmente en las series temporales de PM_{10} (Fig. 4.3).

Los compuestos inorgánicos secundarios (SO_4^{2-} antropogénico, NO_3^- and NH_4^+) alcanzaron altas concentraciones en PM_{10} (22 - 23%) y $\text{PM}_{2.5}$ (30 - 38%). En Campus Universitario, la mayor parte del sulfato presente en PM_{10} se halla en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ (4 - 4.15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en $\text{PM}_{2.5}$), mostrando concentraciones superiores a las obtenidas en la estación de Manuel Lois durante el periodo 2001 - 2002 (2.7 - 3.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Alastuey et al., 2006).

Las concentraciones de sulfato antropogénico (no marino) derivan principalmente de las emisiones de SO_2 , mostrando una evolución estacional con un pico en verano debido a la mayor velocidad de oxidación del SO_2 bajo condiciones de sol (Hidy, 1994; Querol et al., 1999) (Fig. 4.3). En verano, la entrada de la brisa marina hacia el interior transporta los penachos industriales de la Fundición de Cobre hacia la ciudad de Huelva. Este patrón estacional se correlaciona con los altos niveles de NH_4^+ durante el verano (Fig. 4.3) debido a que el sulfato se encuentra presente mayoritariamente como sulfato amónico.

Se registraron también altas concentraciones PO_4^{3-} en PM_{10} (0.38 - 0.52 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), derivadas de la planta de fertilizantes de fosfato situada cerca de la fábrica de Fundición de Cobre en Huelva.

En cuanto a los metales traza con interés ambiental, las concentraciones media y máxima de As en PM_{10} fueron 4.67 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ y 22.4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para el año 2004, respectivamente. La concentración media de arsénico en PM_{10} fue menor que el valor objetivo propuesto por la UE como valor medio recomendado (6 $\text{ngAs}\cdot\text{m}^{-3}$ in PM_{10} ; 2004/107/CE). Sin embargo, en 2005 la concentración media de arsénico en PM_{10} fue el doble (10.59 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) con un máximo de 62.1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. La fracción de arsénico en $\text{PM}_{2.5}$ constituyó el 85% del total de arsénico en PM_{10} .

Las concentraciones medias obtenidas en PM_{10} en 2004 para Pb, Ni y Cd fueron 12.7, 3.79, y 0.33 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Estos niveles son claramente inferiores a los valores límites de Pb en PM_{10} (500 $\text{ngPb}\cdot\text{m}^{-3}$, 2008/50/EC) y a los límites propuestos por la UE para Ni y Cd (20 $\text{ngNi}\cdot\text{m}^{-3}$ y 5 $\text{ngCd}\cdot\text{m}^{-3}$ en PM_{10} ; 2004/107/CE). En el año 2005, los niveles de plomo y cadmio aumentaron (19.26 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and 1.06 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente), mientras que los niveles de níquel disminuyeron (2.67 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

Diversos metales, tales como el Cu, Zn, Se, y Bi presentaron variaciones correlacionadas a las de As. Todos estos metales se encuentran presentes en Huelva en concentraciones entre 3 y 5 veces mayor que en otras áreas urbanas europeas y españolas (Querol et al., 2004b, 2008). Estos elementos están típicamente ligados a las emisiones de las Fundición de Cobre (Barcan, 2002; Boyd et al., 2009).

As y Cu no mostraron un claro patrón estacional similar a SO₂, con importantes y esporádicos picos de concentraciones asociados con episodios específicos de contaminación derivados de la Fundición de Cobre (Fig. 4.3). Estos elementos mostraron en su evolución una tendencia estacional paralela indicando su origen común o el hecho de ser emitidos por la Fundición de Cobre.

4.5.3. Contribución de fuentes

Con el objetivo de obtener una contribución cualitativa y cuantitativa de las diferentes fuentes de PM, se llevó a cabo un estudio de fuentes mediante técnicas de modelo receptor, utilizando un Análisis de Componentes Principales (ACP), seguido de un Análisis de Regresión Multilineal (Thurston y Spengler, 1985). La identificación de fuentes por medio del ACP se aplicó a las concentraciones diarias de los componentes mayores y elementos traza en PM. En este estudio, el ACP se aplicó a un conjunto de 83 muestras de PM₁₀ y 85 de PM_{2.5} usando el software STATISTICA 4.2.

El ACP permitió identificar cinco fuentes principales que contribuyeron a PM₁₀ y PM_{2.5} (Tablas 4.3 y 4.4, respectivamente), las cuales representaron el 80% de la varianza de PM₁₀ y el 79% de la varianza de PM_{2.5}.

Tabla 4.3. Resultados del análisis factorial realizado con las concentraciones diarias de los componentes de PM₁₀. En negrita se presenta la carga factorial mayor a 0.5.

	Factor 1 Crustal		Factor 2 F. Cobre		Factor 3 Combustión Hidrocarburos Pesados		Factor 4 Automóviles		Factor 5 Marino
Al ₂ O ₃	0.95	Bi	0.91	NH ₄ ⁺	0.90	Mn	0.87	Cl	0.83
SiO ₂	0.95	As	0.89	SO ₄ ²⁻	0.83	Ti	0.82	Na	0.82
Ce	0.95	Pb	0.86	NO ₃ ⁻	0.80	C _T	0.67	Se	0.38
Sc	0.95	Cd	0.85	Ni	0.72	K	0.31	Mg	0.35
Li	0.94	PO ₄ ³⁻	0.71	V	0.64	Fe	0.24	PO ₄ ³⁻	0.28
Rb	0.93	Cu	0.69	Zn	0.29	Rb	0.17	As	0.19
La	0.93	Zn	0.68	Co	0.26	Sr	0.16	Bi	0.17
Fe	0.91	Se	0.68	Pb	0.23	NO ₃ ⁻	0.16	CO ₃ ²⁻	0.13
Sr	0.89	Ca	0.46	La	0.17	SiO ₂	0.13	NO ₃ ⁻	0.12
Mg	0.89	V	0.40	As	0.16	Al ₂ O ₃	0.13	Sr	0.11
Ga	0.86	Cr	0.38	Cr	0.16	Li	0.13	SO ₄ ²⁻	0.11
Co	0.85	CO ₃ ²⁻	0.36	PO ₄ ³⁻	0.14	Sc	0.09	SiO ₂	0.05
K	0.85	Ba	0.33	Ga	0.14	Ce	0.09	Al ₂ O ₃	0.05
CO ₃ ²⁻	0.84	Na	0.32	Ba	0.13	Pb	0.08	Ca	0.02
Ba	0.77	SO ₄ ²⁻	0.31	Bi	0.12	Co	0.07	Sc	0.02
Ca	0.74	Ga	0.25	Na	0.12	Mg	0.07	NH ₄ ⁺	0.02
Cr	0.72	Co	0.18	Ce	0.11	La	0.06	Pb	0.01
V	0.41	La	0.16	K	0.11	CO ₃ ²⁻	0.05	Fe	0.01
Zn	0.38	NH ₄ ⁺	0.14	Rb	0.10	PO ₄ ³⁻	0.04	La	0.00
C _T	0.35	Fe	0.13	Sc	0.10	V	0.04	Cr	0.00
SO ₄ ²⁻	0.23	Li	0.13	Cd	0.10	NH ₄ ⁺	0.04	Li	-0.02
Pb	0.22	NO ₃ ⁻	0.10	Se	0.10	Ca	0.03	K	-0.02
Cd	0.22	Rb	0.09	Ti	0.08	Se	0.03	Cf	-0.03
Na	0.16	Cl	0.09	Li	0.08	Cr	0.01	V	-0.04
Ti	0.16	C _T	0.09	Mg	0.06	SO ₄ ²⁻	0.00	Rb	-0.05
Mn	0.15	Mg	0.08	CO ₃ ²⁻	0.04	Zn	0.00	Ti	-0.07
Cu	0.15	Ni	0.07	Fe	0.04	As	-0.01	Ga	-0.08
Ni	0.15	Sc	0.07	Ca	0.03	Bi	-0.03	Zn	-0.08
PO ₄ ³⁻	0.14	Ce	0.06	Al ₂ O ₃	0.03	Cd	-0.04	Co	-0.09
As	0.08	Al ₂ O ₃	0.06	SiO ₂	0.03	Ga	-0.11	Mn	-0.10
Bi	0.07	SiO ₂	0.06	C _T	0.00	Cu	-0.13	Ba	-0.10
NH ₄ ⁺	0.03	K	0.01	Sr	-0.03	Ni	-0.14	Cr	-0.15
NO ₃ ⁻	0.02	Sr	-0.04	Mn	-0.03	Na	-0.15	Ni	-0.16
Se	-0.02	Mn	-0.06	Cu	-0.04	Ba	-0.16	C _T	-0.16
Cl	-0.04	Ti	-0.07	Cl	-0.08	Cl	-0.20	Cu	-0.22
Varianza (%)	46.17		15.90		7.58		5.78		4.54

En PM₁₀, el primer factor (Crustal), o fuente, que contribuye a los niveles de PM₁₀ se encuentra asociado a la materia mineral o crustal (46% de la varianza de PM₁₀), compuesta de elementos típicos de la corteza terrestre como Al, Si, Ce, Sc, Li, Rb, La, Fe, Sr, Mg, Ga, Co, K, CO₃²⁻, Ba, Ca y Cr (Moreno et al., 2006). Esta materia mineral puede estar ligada a emisiones urbanas locales o transporte de polvo desértico desde el Norte de África.

El segundo factor (Fundición de Cobre), o fuente de PM₁₀, se encuentra correlacionado con las emisiones de la Fundición de Cobre, explicando el 16% de la varianza de PM₁₀. Se trata de una fuente claramente industrial, compuesta por Bi, As, Pb, Cd, Cu, Zn y Se. El fosfato también se incluye en este factor. Este compuesto deriva de la planta de fertilizantes de fosfato situado próximo a la Fundición de Cobre.

Un tercer factor (Combustión de Hidrocarburos Pesados), que representó el 8% de la varianza de PM₁₀, está asociado con aerosoles secundarios (sulfatos, amonio y nitratos), aerosoles carbonosos y elementos traza (Ni y V). Este perfil químico está típicamente asociado a procesos de combustión de hidrocarburos pesados, en refinerías, centrales térmicas o barcos. Este factor se observa generalmente a lo largo y ancho de la Península Ibérica y suele estar presente como un aporte regional.

El cuarto factor (Automóviles) está relacionado con los contaminantes del tráfico rodado, tales como procesos de combustión del motor, desgaste de frenos, neumáticos (Morawska y Zhang, 2002; López et al., 2005; Birmili et al., 2006) o la resuspensión de material crustal. Esta fuente, de menor importancia, representó el 6% de la varianza de PM₁₀.

Por último, el quinto factor está vinculado a los aerosoles marinos, como se deduce de la asociación de Na, Cl y Mg. Esta fuente confirma la existencia del transporte desde las zonas costeras próximas a la ciudad de Huelva, principalmente bajo la influencia de masas de aire de origen Atlántico, y contribuyó al 5% de la varianza.

En el PM_{2.5} se observan factores, o fuentes, con perfiles químicos y varianza similares a las obtenidas en PM₁₀ (crustal, Fundición de Cobre, combustión hidrocarburos pesados, automóviles y marino) (Tabla 4.4). Es importante resaltar que el factor ligado a los metales pesados (Bi, As, Pb, Cd, Cu, Zn y Se) es característico de Huelva. El resto de

fuentes, tales como crustal, combustión de hidrocarburos pesados, automóviles y marino, se observan generalmente en otras regiones de España (Querol et al., 2004b).

La contribución media de las fuentes identificadas a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se realizó por Análisis de Regresión Multilineal (Thurston y Spengler, 1985) (Fig. 4.4). Las fuentes que más contribuyeron a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ fueron: la combustión de hidrocarburos pesados (30% del PM_{10} y 26% del $PM_{2.5}$), emisiones de automóviles (17% del PM_{10} y 43% del $PM_{2.5}$) y la materia crustal (35% del PM_{10} y 18% del $PM_{2.5}$). Es muy importante resaltar que la contribución de las emisiones de la Fundición de Cobre a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ es muy baja: 8% del PM_{10} y 6% del $PM_{2.5}$. Sin embargo, estas emisiones contienen importantes cantidades (concentraciones) de metales medioambientalmente tóxicos (As, Zn, Cd, Pb....).

Tabla 4.4. Resultados del análisis factorial realizado con las concentraciones diarias de los componentes de PM_{2.5}. En negrita se presenta la carga factorial mayor a 0.5.

Factor 1 Crustal		Factor 2 F. Cobre		Factor 3 Combustión Hidrocarburos Pesados		Factor 4 Automóviles		Factor 5 Marino	
Al ₂ O ₃	0.99	Bi	0.92	SO ₄ ²⁻ _{ANT}	0.88	NO ₃ ⁻	0.88	Na	0.71
Fe	0.99	As	0.89	V	0.87	Cl	0.69	Se	0.69
Li	0.98	Cd	0.87	NH ₄ ⁺	0.85	K	0.47	Cl	0.53
Mn	0.97	Pb	0.87	Ni	0.80	C _T	0.45	As	0.33
Rb	0.96	Cu	0.75	Co	0.34	Zn	0.26	Bi	0.21
Mg	0.96	PO ₄ ³⁻	0.72	PO ₄ ³⁻	0.24	Ba	0.23	Mg	0.15
Sc	0.95	Zn	0.70	Pb	0.22	Rb	0.16	Cu	0.13
Be	0.95	Se	0.50	Zn	0.21	Cr	0.12	Pb	0.08
La	0.95	Ni	0.41	Ti	0.19	NH ₄ ⁺	0.11	SO ₄ ²⁻ _{ANT}	0.07
Sr	0.95	V	0.30	NO ₃ ⁻	0.17	Se	0.10	Co	0.06
Cs	0.94	Na	0.29	La	0.17	Sc	0.07	Li	0.05
Ca	0.86	Ca	0.29	Cd	0.17	SO ₄ ²⁻ _{ANT}	0.07	Sc	0.05
Co	0.79	SO ₄ ²⁻ _{ANT}	0.26	As	0.16	Cs	0.07	Be	0.05
K	0.76	Co	0.25	Na	0.13	Pb	0.06	NH ₄ ⁺	0.04
Cr	0.52	La	0.19	Bi	0.12	Mn	0.03	Sr	0.04
C _T	0.47	Ba	0.17	Mn	0.09	Fe	0.03	Al ₂ O ₃	0.04
Ti	0.45	C _T	0.13	Mg	0.08	Sr	0.03	Cs	0.04
Ba	0.31	Sr	0.13	Ca	0.08	As	0.02	V	0.03
PO ₄ ³⁻	0.30	Mn	0.12	Sc	0.07	Li	0.02	PO ₄ ³⁻	0.02
Na	0.29	Mg	0.10	Li	0.06	Al ₂ O ₃	0.02	Fe	0.01
Zn	0.28	Li	0.09	Al ₂ O ₃	0.05	Cu	0.01	Mn	0.00
NH ₄ ⁺	0.19	Cl	0.08	Fe	0.05	Ti	-0.01	La	-0.01
V	0.15	Fe	0.07	Rb	0.03	V	-0.01	Ni	-0.01
Cd	0.13	Be	0.06	Cs	0.03	Na	-0.04	Ca	-0.02
Cu	0.11	Cs	0.05	Cu	0.03	Be	-0.04	Rb	-0.03
Pb	0.10	Rb	0.04	Be	0.02	Bi	-0.05	NO ₃ ⁻	-0.04
Cl	0.06	Al ₂ O ₃	0.03	Sr	0.01	La	-0.06	Ti	-0.06
SO ₄ ²⁻ _{ANT}	0.05	Cr	0.02	Cr	0.01	Cd	-0.06	Cr	-0.07
Ni	0.04	Ti	0.02	Se	0.01	Mg	-0.07	Cd	-0.08
As	-0.04	NH ₄ ⁺	0.01	Ba	-0.05	Ni	-0.10	K	-0.17
Bi	-0.06	Sc	0.00	K	-0.05	Co	-0.12	Zn	-0.23
Se	-0.06	K	-0.02	C _T	-0.06	Ca	-0.15	C _T	-0.23
NO ₃ ⁻	-0.10	NO ₃ ⁻	-0.12	Cl	-0.08	PO ₄ ³⁻	-0.18	Ba	-0.31
Varianza (%)	43.34		18.42		7.13		5.89		4.38

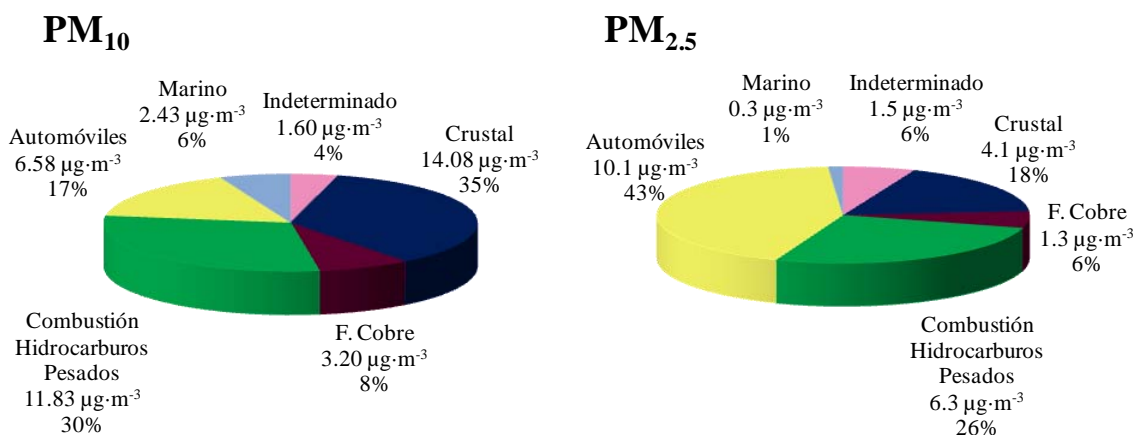


Fig. 4.4. Análisis de contribución de fuentes de PM₁₀ y PM_{2.5} en 2004 - 2005.

4.5.4. Episodios de impacto de emisiones desde la Fundición de Cobre

De acuerdo con la caracterización química del material particulado en la ciudad de Huelva en PM₁₀ y PM_{2.5}, durante el año 2005 se encontraron concentraciones altas de metales tóxicos (e.g. As, Se, Bi, Cu y Zn) en comparación con 2004. En principio, este hecho podría ser causado por cambios en el régimen de producción industrial. Sin embargo, tras hacer las consultas pertinentes, se verificó que no se habían producido cambios en el origen de la materia prima ni en el régimen de producción de la fábrica de Fundición de Cobre en los últimos años.

Con el fin de evaluar cómo la dirección del viento influyó en el aumento de las concentraciones de metales en el material particulado en Huelva en 2005, se realizó un estudio de la evolución horaria de la velocidad y la dirección del viento en los años 2004 y 2005. Se utilizaron los datos de la estación meteorológica de Huelva (Agencia Estatal de Meteorología de España, AEMET) situada al Norte de la ciudad (Latitud 37° 16' 42.85' N, Longitud 6° 54' 42.07' W), cerca de la estación de muestreo de Campus Universitario.

El diagrama de rosa de vientos anual correspondiente al promedio de los años 2004 y 2005 se muestra en la Figura 4.5. Se observaron distribuciones similares a la dirección del viento en ambos años, coincidiendo con los estudios de Querol et al. (2002) y

Sánchez de la Campa et al. (2007) en la ciudad de Huelva. Las direcciones de vientos dominantes se encontraron en el primer, tercer y cuarto cuadrante en ambos años (2004 y 2005).

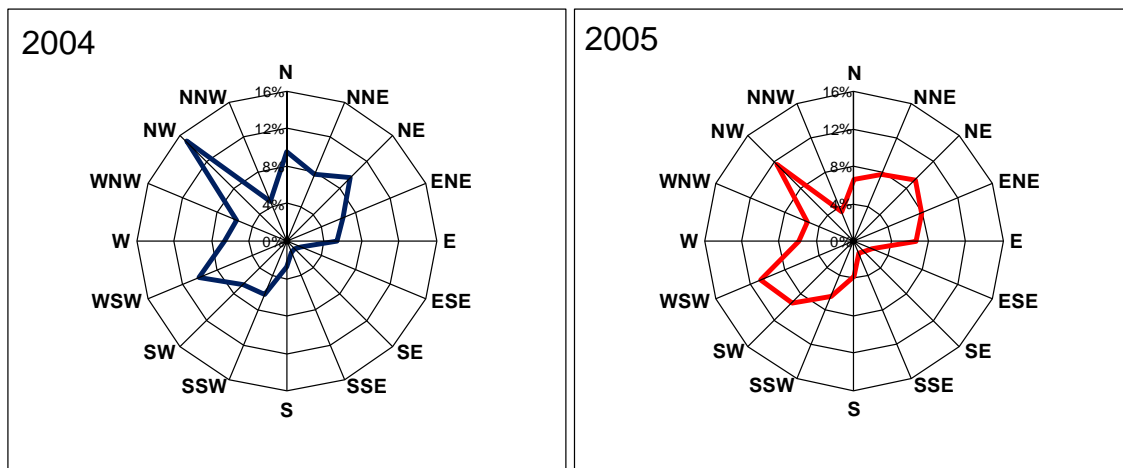


Fig. 4.5. Diagrama de rosa de vientos de la frecuencia media anual (%) para 2004 y 2005 registrado en el observatorio meteorológico de Huelva.

La Figura 4.6 muestra los distintos escenarios distinguidos a partir de mapas sinópticos y las retrotrayectorias de masas de aire de los episodios de impacto de los penachos de emisión de la Fundición de Cobre, que coinciden con las direcciones de viento del tercer cuadrante (SO), y con altas concentraciones de Cu, Zn, As, Se, Bi, Pb y SO₂:

- Baja presión sobre el Golfo de Cádiz asociada a masas de aire procedentes del Norte de África y desarrollo de régimen de brisa. Este fue el episodio más habitual en el periodo de muestreo (Fig. 4.6A).
- Baja presión localizada sobre la Península Ibérica también asociada a régimen de brisa (Fig. 4.6B).
- Sistema de baja presión sobre las Islas Británicas con la entrada de un frente sin precipitaciones, asociada con vientos de SO racheados (Fig. 4.6C).

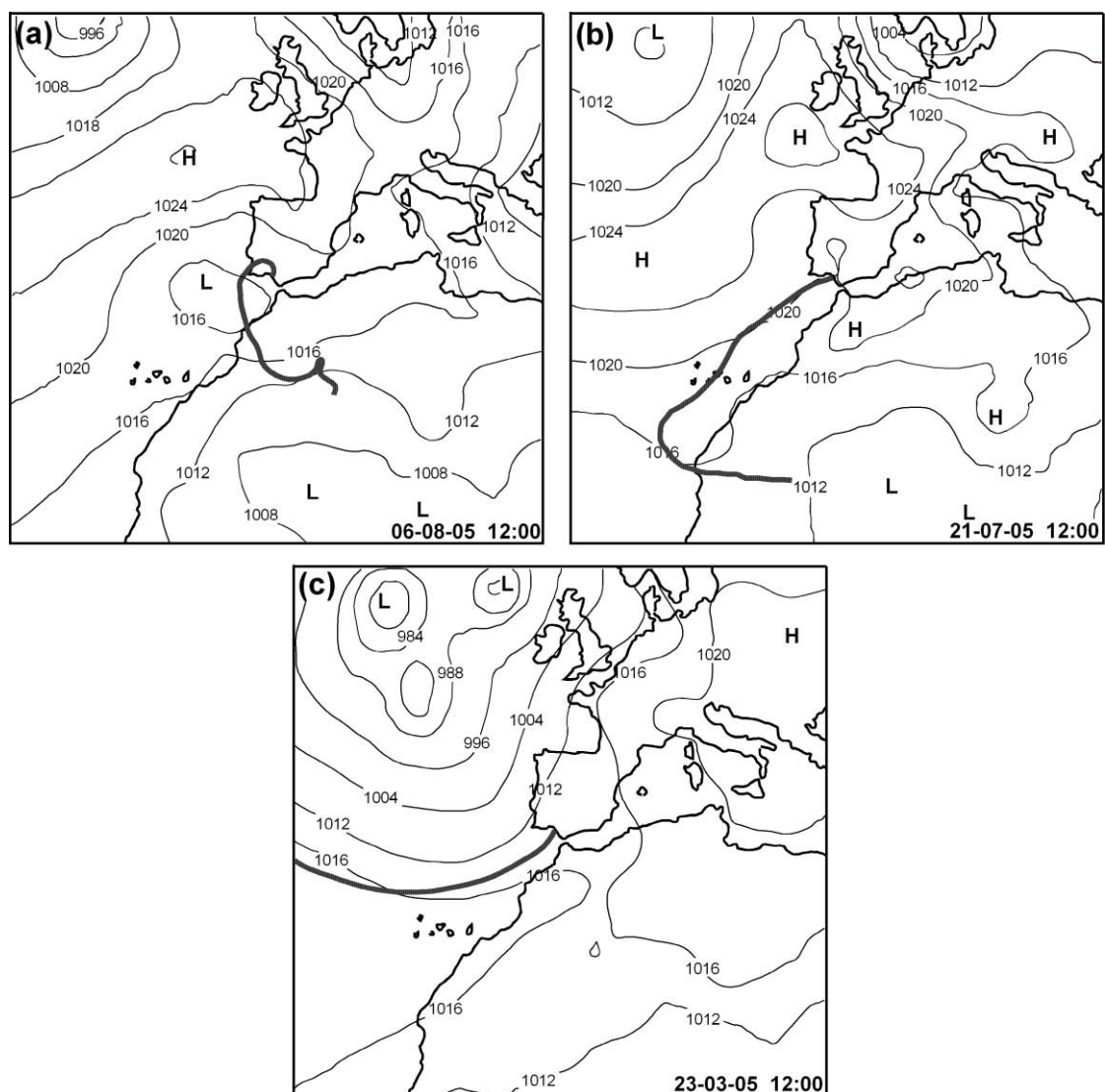


Fig. 4.6. Mapa de isobaras sobre el nivel del mar y retrotrayectorias de 5 días a 2500 m sobre el nivel del mar para altos niveles de As en PM_{10} el 6 de Agosto (a), 21 de Julio (b) y 23 de Marzo (c) de 2005.

4.6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado una caracterización química de muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} tomadas en el aire ambiente de Huelva, en la estación de fondo urbano Campus Universitario. Esta estación se encuentra ubicada a 2 km del centro de la ciudad del Huelva, a 7 km del Polígono Industrial de Punta del Sebo y a 14 km de Nuevo Puerto. Los datos de composición química han sido usados para realizar un estudio de contribución de fuentes.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las fuentes que más influyen en los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} en Huelva son las que generalmente se observan en otras ciudades españolas: la combustión de hidrocarburos pesados (30% del PM₁₀ y 26% del PM_{2.5}), emisiones de automóviles (17% del PM₁₀ y 43% del PM_{2.5}), la materia crustal (35% del PM₁₀ y 18% del PM_{2.5}) y la sal marina (6% del PM₁₀ y 1% del PM_{2.5}). De hecho, los niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} en Huelva, están dentro del intervalo de concentraciones que típicamente se observan en otras ciudades españolas.

Las partículas PM₁₀ y PM_{2.5} en Huelva presentan como peculiaridad el alto contenido en metales traza tóxicos. Las concentraciones medias anuales de As, Cu, Bi, Zn, Pb, Cd y Se en Huelva son entre 3 y 5 veces superiores a las que se registran en otras ciudades españolas. De hecho durante 2005, la concentración media anual de As (10.59 ng·m⁻³) fue superior al valor objetivo establecido por la legislación EU. Además, durante el periodo de estudio se han registrado varios episodios de concentraciones muy altas de As, con medias diarias entre 20 y 60 ng·m⁻³. La principal fuente de estos metales son las emisiones de la Fundición de Cobre ubicada al Sur de la ciudad (Punta del Sebo). La contribución de las emisiones de esta Fundición de Cobre a los niveles de PM es muy baja: 8% del PM₁₀ y 6% del PM_{2.5}. Sin embargo, estas emisiones son la única fuente que da lugar a altas concentraciones de metales medioambientalmente tóxicos (As, Zn, Cd, Pb....).

**5. Formación de partículas ultrafinas
bajo régimen de brisa en un ámbito
urbano industrial en el Suroeste de
Europa**

CAPÍTULO 5

FORMACIÓN DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS BAJO RÉGIMEN DE BRISA EN UN ÁMBITO URBANO INDUSTRIAL EN EL SUROESTE DE EUROPA

Este capítulo está basado en el artículo: Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2010. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 9615-9630.

5.1. RESUMEN

La mayoría de estudios sobre contaminación por partículas ultrafinas (diámetro inferior a 100 nm) y calidad del aire urbano se han focalizado en la caracterización de las emisiones de los automóviles o en los procesos de formación de nuevas partículas en condiciones de aire ambiente “limpio”. En este trabajo se presenta un estudio cuyo objetivo es el de identificar los procesos que contribuyen a la concentración de partículas ultrafinas bajo la influencia de emisiones industriales. El trabajo se basa en datos experimentales tomados en el aire ambiente de la ciudad de Huelva (SO de

España). En esta zona, los focos industriales ubicados en la costa, representan una importante área fuente de gases precursores de partículas ultrafinas.

Dos procesos contribuyen predominantemente al número de partículas con tamaño superior a 2.5 nm: las emisiones de los vehículos y la formación de nuevas partículas debido a la foto-oxidación de gases precursores. Como suele ocurrir en las zonas urbanas, las emisiones de los vehículos producen altas concentraciones de black carbon (BC) y de partículas mayores a 2.5 nm (N) durante la mañana (6:00 – 9:00 h). Sin embargo, las mayores concentraciones de N se registraron durante el periodo de 11:00 a 17:00 h, bajo el régimen de brisa (mar a tierra), cuando las concentraciones de BC son bajas y la actividad fotoquímica da lugar a altos niveles de O₃ y activa los procesos de formación de nuevas partículas. En este periodo, se estima que alrededor del 80% de las partículas ultrafinas están ligadas a las emisiones de SO₂. La fracción de partículas ultrafinas (N) debida a “emisiones de material carbonoso y compuestos que nucleon/condensan inmediatamente después de la emisión” y de “procesos de formación de nuevas partículas en las masas de aire ricas en precursores gaseosos (e.g. SO₂)” fueron estimadas a través de un método relativamente novedoso basado en medidas simultáneas de BC y N.

La comparación de estos resultados con los obtenidos en otros estudios recientes, sugiere que los ciclos diarios de formación de nuevas partículas bajo régimen de brisa puede ser una característica del Suroeste de Europa.

5.2. INTRODUCCIÓN

El deterioro de la calidad del aire urbano debido a la contaminación por nano-partículas atmosféricas se está convirtiendo en un tema de gran interés para las ciencias atmosféricas y medioambientales. Numerosos estudios están poniendo de manifiesto que la exposición a partículas ultrafinas (diámetro < 100 nm) en ambientes urbanos provoca efectos nocivos en la salud humana (Araujo y Nel, 2009). Debido a que la deposición en el sistema respiratorio de partículas ultrafinas inhaladas está gobernada por procesos de difusión, se cree que la movilidad de las partículas ultrafinas en el

cuerpo humano depende del tamaño de partícula, de tal manera que las partículas ultrafinas más pequeñas (e.g. < 5 nm) se depositan principalmente en la región nasofaríngea, mientras que las partículas ultrafinas más grandes (≥ 20 nm) mayoritariamente alcanzan los alvéolos y entran al torrente sanguíneo (ICRP, 1994; Oberdörster et al., 2004). Muchos estudios médicos se centran actualmente en la movilidad y efectos de las partículas ultrafinas sólidas (en lugar de aerosoles líquidos o semi-volátiles).

Existen aún grandes incertidumbres sobre la movilidad y los efectos ligados a la inhalación de partículas ultrafinas. En un estudio con ratas de laboratorio, Oberdörster et al. (2004) demostraron que las partículas ultrafinas sólidas depositadas en la mucosa olfatoria eran transportadas hasta el sistema nervioso central vía el nervio olfatorio. Las partículas ultrafinas se pueden mover desde los pulmones hasta el hígado (donde se acumulan) en un plazo de pocas horas (Oberdörster et al., 2002). Diversos investigadores en medicina están actualmente trabajando para entender cuáles son los mecanismos mediante los que la exposición a partículas ultrafinas favorece el desarrollo de aterosclerosis y eventos isquémicos cardiovasculares (Araujo et al., 2008). Esto podría explicar la asociación entre la exposición a material particulado atmosférico y la morbilidad y mortalidad por enfermedades cardiovasculares observada en numerosos estudios epidemiológicos (Analitis et al., 2006).

La composición química es también relevante; algunas partículas ultrafinas están constituidas por compuestos potencialmente cancerígenos; por ejemplo los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) presentes en el hollín (Morawska and Zhang, 2002). Debido a estos efectos adversos ligados a la contaminación por partículas ultrafinas, y debido a que estas partículas no están debidamente cuantificadas en términos de PM_{10} y $PM_{2.5}$ (los indicadores actuales en las normas de calidad del aire), se ha abierto un debate sobre la necesidad de regular las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente (Second Position Paper on PM, 2004; COST 633 Report, 2009).

Las partículas ultrafinas suponen el 80 - 90% del número total de partículas presentes en el aire ambiente urbano (Wehner y Wiedensohler, 2003; Rodríguez et al., 2007; Mejía et al., 2008.). Por esta razón, muchos estudios sobre partículas ultrafinas urbanas se han

basado en medidas del número total de partículas con tamaño superior a 10 nm (e.g. Harrison y Jones, 2005) o a 3 nm (e.g. Shi et al., 1999).

La mayoría de los estudios atribuyen dos posibles orígenes a las partículas ultrafinas en aire urbano (e.g. Dunn et al., 2004; Morawska et al., 2008):

1) *Emisiones primarias de vehículos*. Estas partículas muestran una distribución de tamaño bimodal, con una moda de nucleación (< 30 nm) y una moda “soot” u hollín (50 – 100 nm). Se considera que la nucleación binaria H_2O - H_2SO_4 y posterior crecimiento de partículas por condensación de sulfato y/o hidrocarburos (durante la dilución y enfriamiento de los gases de escape de los vehículos) es el proceso predominante en la moda de nucleación (Burtscher, 2005; Arnold et al., 2006). Se cree que el sistema de tratamiento de los gases del escape, la composición del combustible, el lubricante y las condiciones ambientales influyen en las tasas de formación de nuevas partículas (De Filippo y Maricq, 2008; Rönkkö et al., 2007; Du y Yu, 2008; Heikkilä et al., 2009). Una fracción del material de la moda de nucleación es semi-volátil y su tasa de formación depende de las condiciones de dilución, temperatura y humedad relativa del aire ambiente (Casati et al., 2007). La moda soot se compone de carbono elemental (generalmente absorbente de luz), material orgánico y otros elementos traza formados en el interior del tubo de escape y emitidos directamente en fase sólida (Burtscher, 2005; Rose et al., 2006).

2) *Formación de nuevas partículas en el aire ambiente*. Este proceso está generalmente ligado a la nucleación y posterior crecimiento del clúster (diámetro < 1 nm) / partícula (diámetro > 1 nm) mediante procesos de condensación de vapores foto-oxidados (Morawska et al., 2008; Dunn et al., 2004.). La teoría de la activación de clústeres propone que la formación de nuevas partículas tiene lugar en dos pasos (Kulmala y Kerminen, 2008): i) nucleación de un clúster inicial (el proceso de nucleación en sí mismo), y ii) la activación de estos clústeres dando lugar al crecimiento de una partícula a un diámetro detectable. Se ha observado que los clústeres necesarios para activarse los primeros pasos del proceso parecen estar siempre presentes en la atmósfera (Kulmala et al., 2005) y que la nucleación de moléculas gaseosas de ácido sulfúrico juegan un papel clave en la formación de

clústeres termodinámicamente estables (0.5 - 1.5 nm de tamaño; Kulmala et al., 2006). Así, la denominada “formación de nuevas partículas” tiene lugar cuando estos clústeres son activados y crecen hasta tamaños detectables. Sipilä et al. (2010) detectaron la formación de partículas de 1.5 nm a las concentraciones de ácido sulfúrico que generalmente se registran en la atmósfera. Se cree que las especies involucradas en la etapa de nucleación podrían no ser necesariamente las mismas que las que participan en el crecimiento del clúster o partícula por condensación, y que la nucleación (del clúster) y el crecimiento podrían ser pasos desacoplados (Kulmala y Kerminen, 2008).

Los conocimientos sobre partículas ultrafinas y calidad de aire urbano han experimentado un aumento significativo en la última década. Sin embargo, quedan aún importantes lagunas o incertidumbre. Por ejemplo:

- La mayoría de estudios se han centrado en las emisiones de los automóviles y en los procesos de formación de nuevas partículas en condiciones de aire limpio. Sin embargo, la contribución de otras fuentes de emisión (como los penachos o plumas de precursores de partículas) a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente no ha sido investigada en detalle.
- La influencia de las condiciones meteorológicas y de dispersión de los penachos de precursores gaseosos, en la concentración de partículas ultrafinas en el aire ambiente requiere una investigación más a fondo. Por el contrario, los procesos de formación de partículas ultrafinas durante procesos de enfriamiento del escape de los automóviles y su dilución, así como su transporte hasta el fondo urbano ha sido ampliamente estudiado (e.g. Wehner et al., 2002). Estudios previos han mostrado que el desarrollo de las brisas costeras en el Sur de Europa ejerce una fuerte influencia en la formación de ozono y partículas secundarias a nivel regional (Millán et al., 2002; Rodríguez et al., 2004). Sin embargo, se desconoce qué papel juega este proceso en la formación de partículas ultrafinas.
- Existe una carencia de técnicas y metodologías para cuantificar las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire

ambiente urbano. Pey et al. (2009) aplicaron técnicas de modelización en receptor a una base de datos de valores medios diarios de composición química de $PM_{2.5}$ y distribución de tamaño de partícula; esto les llevó a concluir que las emisiones de los escapes de los vehículos y la formación de nuevas partículas en el aire ambiente contribuían con un 65% y 24%, respectivamente, al número de partículas con tamaño entre 10 a 100 nm en el aire ambiente de Barcelona. Mediante el uso de medias 10 minutas de black carbon y de número de partículas, Rodríguez y Cuevas (2007) estimaron que las partículas ultrafinas en Santa Cruz de Tenerife provenían en su mayoría de las emisiones de los vehículos durante las horas punta de la mañana, mientras que alrededor del 70% de estas partículas ultrafinas fueron vinculadas a la formación de nuevas partículas en el aire ambiente durante la tarde.

En este capítulo se presenta un estudio de partículas ultrafinas y emisiones industriales de precursores gaseosos. El objetivo es identificar las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas en el aire ambiente a barlovento de emisiones industriales. Los resultados muestran que las emisiones de precursores gaseosos, en condiciones meteorológicas típicas de zonas costeras, pueden dar lugar a altas concentraciones de partículas ultrafinas.

5.3. METODOLOGÍA

5.3.1. Área de estudio

La ciudad de Huelva (con alrededor de 149310 habitantes) está situada en la parte Sur-occidental de la región autónoma de Andalucía en España (Fig. 3.1). La ciudad se extiende sobre una superficie llana en el extremo sur de una "V" formada por la confluencia entre los ríos Odiel y Tinto. La ciudad está rodeada por una circunvalación que permite la conexión del tráfico con otras autopistas (Fig. 3.1).

La zona de estudio está afectada por las típicas emisiones urbanas de los automóviles y por emisiones industriales al Sur de la ciudad. Estas emisiones tienen lugar en los Polígonos de Punta del Sebo y Nuevo Puerto (Fig. 3.1) y en la zona portuaria. De

acuerdo con el Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (<http://eper.ec.europa.eu/eper>) y estudios de campo (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007, 2008, 2009; Sánchez-Rodas et al., 2008), las principales emisiones industriales en Punta del Sebo tienen lugar en:

- 1) Una Fundición de Cobre, donde tienen lugar emisiones de SO_2 , H_2SO_4 , As, Sb, Pb, Zn y Sn.
- 2) Una planta de producción de ácido fosfórico y diversos productos derivados de la fosforita. Esta actividad da lugar a emisiones de PO_4^{3-} , Ca, Cu, Na, Zn y U.

De acuerdo con los trabajos citados anteriormente, las emisiones más significativas en Nuevo Puerto tienen lugar en la refinería de petróleo y la planta petroquímica, donde se emiten hidrocarburos volátiles, SO_2 , NO_x , NH_3 , Ni, V y material particulado. Hay que destacar también la posible emisión de contaminantes procedentes de los barcos del Puerto de Huelva. Ésta es una región de tránsito para los barcos que navegan desde / hasta el Estrecho de Gibraltar, por donde pasan unos 80000 barcos / año aproximadamente (Viana et al., 2009).

La dispersión y el transporte de contaminantes en el aire en este área están altamente influenciados por la orografía (Mantilla, 2007). De noche, el viento sopla predominantemente del Norte, debido a la canalización a lo largo de la cuenca del Guadalquivir (impulsada por el anticiclón de las Azores). Durante el día, el desarrollo de brisas mar – tierra hace que predominen vientos de componente Sur. En este periodo, la entrada de la brisa desde el mar favorece el transporte de penachos industriales desde la costa hacia el centro de la ciudad. El desarrollo de estas brisas está típicamente asociado con un aumento en las concentraciones de ozono (Millán et al., 2002).

5.3.2. Medidas

Este trabajo está basado en datos de número de partículas (N), black carbon (BC), concentraciones de PM_{10} y contaminantes en fase gas (NO_x , SO_2 , CO y O_3) tomados en la estación Campus Universitario. Esta estación está cogestionada por la Red de Calidad de Aire de la Junta de Andalucía y la Universidad de Huelva. Además, se usaron datos

meteorológicos tomados por la Agencia Estatal de Meteorología en la estación Ronda Este, ubicada a 1.45 km al Nordeste de la estación Campus Universitario. Esta última estación se encuentra situada al Noreste de la ciudad, a 7 km y 14 km de las zonas industriales de Punta del Sebo y Puerto Nuevo, respectivamente. Las carreteras más cercanas, Avenida de Andalucía y Avenida Fuerzas Armadas, se encuentran a 500 y 1000 metros al Oeste y Este de la estación, respectivamente (Fig. 3.1). El estudio se basa en datos tomados entre Abril de 2008 y Septiembre de 2009. La disponibilidad de datos es del 70% para N, 95% para el BC, 80% de PM_{10} , 85% de NO_x , 85% para SO_2 , 87% de O_3 y 100% para la radiación, velocidad del viento, dirección del viento, temperatura y humedad relativa.

5.3.2.1. Partículas

El número de partículas (N) se ha monitorizado usando un Contador de Partículas Ultrafinas (Ultrafine Condensation Counter, UCPC, TSI TM, modelo 3776). Según el fabricante, este instrumento detecta partículas con tamaño superior a 2.5 nm. Medidas experimentales realizadas por Hermann et al. (2007) han demostrado que la eficiencia del 50% para estos instrumentos se alcanza en diámetros (d_{50}) entre 3 y 4 nm. La unidad de CPC usada en este estudio (SN: 70530189) fue inter-comparada con otra unidad del mismo modelo (SN 70601252, perteneciente al Centro de Investigación Atmosférica de Izaña) al principio de la campaña. Los resultados mostraron una alta linealidad entre los datos de los dos instrumentos, con diferencias de un 0.2% para datos promedios de 10 minutos (Fig. 5.1A).

El instrumento se configuró para tomar 1 dato por minuto y para operar en modo alto caudal ($1.5 \text{ l}\cdot\text{m}^{-1}$) para minimizar las pérdidas por difusión a lo largo de la línea de muestreo. El número de partículas N se considera representativo de la concentración de partículas ultrafinas. Esto se debe a que diversos estudios han demostrado que el número de partículas con un tamaño entre 10 y 100 nm generalmente representa entre el 80 y 90% del total del número de partículas en aire urbano (Wehner y Wiedensohler, 2003; Rodríguez et al., 2007).

Las concentraciones de partículas de black carbon (BC), con tamaños inferiores a 10 μm , fueron monitorizadas mediante un Fotómetro de Absorción Multi-ángulo (Multi-

Angle-Absorption-Photometer: MAAP, Thermo TM, modelo Carusso 5012), al que se le colocó un impactador de PM₁₀. Las concentraciones de BC se determinaron con resolución de 1 minuto a partir de las medidas de coeficiente de absorción a $\lambda = 630$ nm (σ_{ap} en unidades de Mm⁻¹) realizadas con el MAAP mediante la siguiente ecuación (Petzold y Schönlinner, 2004):

$$BC (\mu g \cdot m^{-3}) = \sigma_{ap} (Mm^{-1}) / \sigma (m^2 \cdot g^{-1}) \quad (1)$$

donde σ es el "coeficiente de absorción específico del aerosol" (expresado en unidades de m²·g⁻¹). Con el fin de determinar " σ ", se recogieron muestras de PM₁₀ con un captador de alto volumen (68 m³·h⁻¹). En estas muestras de PM₁₀ se determinaron las concentraciones de carbono elemental (EC) en el laboratorio. Estos análisis se realizaron por medio de la técnica Transmitancia Termo Óptica (Birch and Cary, 1996) usando un analizador OC-EC Sunset con el protocolo térmico EUSAAR2. También se determinaron las concentraciones de EC en un conjunto de muestras de PM_{2.5} con el fin de determinar el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ para el BC. El MAAP utilizado en este estudio (SN 105) fue también inter-comparado con otros instrumentos MAAP al principio de la campaña (Fig. 5.1B). Los ratios N/BC medidas con estos instrumentos fueron también inter-comparadas (Fig. 5.1C).

Las concentraciones con resolución de PM₁₀ fueron determinadas mediante un equipo de atenuación beta y mediante el método gravimétrico. Los datos con resolución horaria de PM₁₀ fueron convertidos a equivalentes gravimétricos usando el procedimiento EU normalizado (EC Working Group on Particulate Matter Report, 2002).

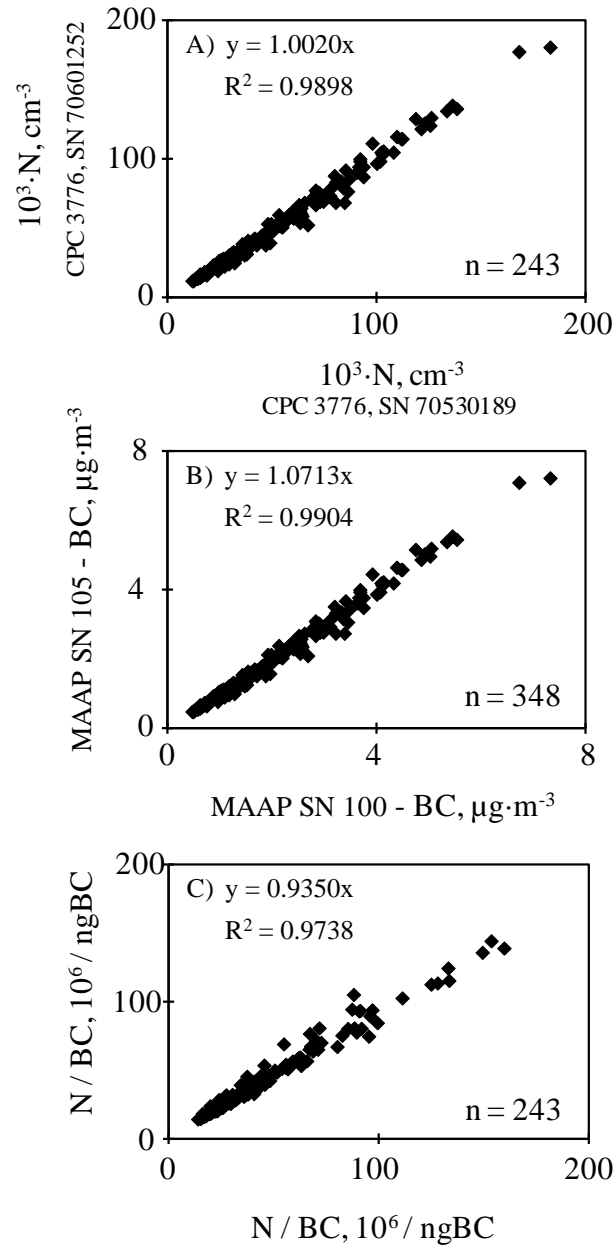


Fig. 5.1. Intercomparación entre los datos medios diezminutales registrados con dos CPCs modelo 3776, dos MAAPs y la ratio N/BC registrada con estos instrumentos. Los datos plotados en el eje Y fueron recogidos con los instrumentos (CPC SN70530189, MAAP SN 105) utilizados en este estudio.

5.3.2.2. Datos adicionales

Se usaron los siguientes datos complementarios:

- 1) Concentraciones de SO₂, NO_x y O₃, determinadas mediante procedimientos estándares de acuerdo con los métodos de referencia de las Directivas Europeas de Calidad del Aire (2008/50/EC). Estos datos fueron suministrados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.
- 2) La intensidad del tráfico rodado (número de vehículos·hora⁻¹) se determinó en las dos principales carreteras a ambos lados de la estación de medida.
- 3) Los parámetros meteorológicos (velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, presión y radiación global) facilitados por la Agencia Estatal de Meteorología.

5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1. Aerosoles absorbentes

El coeficiente de absorción específico del aerosol σ (expresado en unidades de m²·g⁻¹) se determinó mediante la comparación del coeficiente de absorción σ_{ap} medido por el MAAP con las concentraciones de carbono elemental (EC) determinadas por análisis mediante un equipo Sunset (Instituto Jaume Almera, CSIC, Barcelona) de las muestras de PM₁₀. Usando los datos de coeficiente de absorción brutos suministrados por el MAAP, se obtuvo un valor promedio de $\sigma = 10.31 \pm 0.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Fig. 5.2A). Si se realiza la corrección propuesta por Müller et al. (2011), se obtiene un $\sigma = 10.82 \pm 0.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a una longitud de onda de 637 nm. Estos valores de σ están dentro del rango de aquellos típicamente observados en estudios previos (2 - 25 m²·g⁻¹; Bond y Bergstrom, 2006). Debido a que los valores de σ que típicamente presentan otras especies (distintas al EC) que potencialmente absorben, como la materia mineral (0.01 - 0.02 m²·g⁻¹; Alfaro et al., 2004) o los aerosoles orgánicos (e.g. sustancias húmicas $\sigma \sim 0.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Hoffer et al., 2006) son bajos, se asume que coeficiente de absorción medido es

totalmente debido a la absorción por la EC. Esta hipótesis se ve corroborada por el hecho de que el coeficiente de absorción y los óxidos de nitrógeno muestran una alta correlación, con valores máximos durante las horas matinales (Fig. 5.3B, discutida posteriormente). En la Fig. 5.2B se observa que alrededor del 75% de la masa de la EC en PM₁₀ ocurre en la fracción fina (PM_{2.5}).

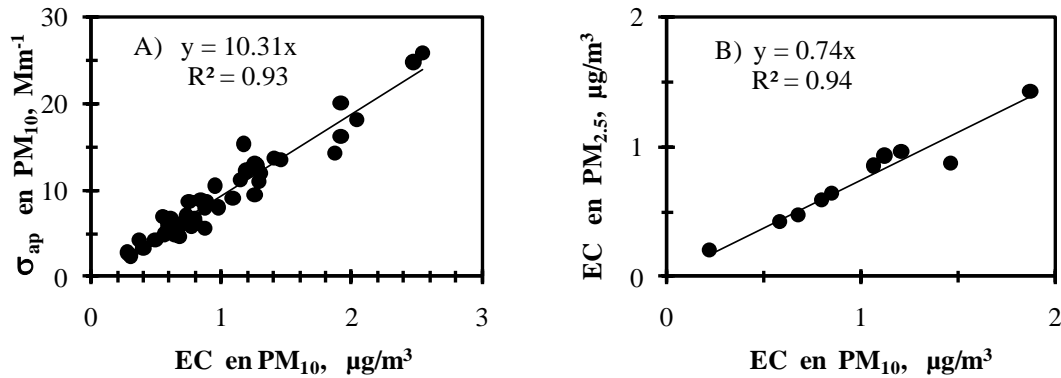


Fig. 5.2. (A) Coeficiente de absorción σ_{ap} versus concentraciones de EC en PM₁₀, (B) EC en PM₁₀ versus EC en PM_{2.5}.

5.4.2. Evolución diaria

La Figura 5.3 muestra los valores medios horarios del número de partículas N, las concentraciones de BC, varios contaminantes gaseosos (NO_x y SO₂) y la intensidad de tráfico rodado para cada día de la semana.

La alta correlación entre BC, NO_x y el cociente “intensidad de tráfico rodado / velocidad del viento” (mostrando todos estos parámetros altos valores durante las horas punta de la mañana de los días laborables) indica que una fracción predominante de estos contaminantes está relacionada con las emisiones de los automóviles. Esto queda también corroborado en el cambio que experimenta la evolución diaria de BC y NO_x desde los días de trabajo a los fines de semana. La evolución diaria de N es algo diferente a la de BC. El abrupto incremento en la intensidad de tráfico rodado y en la concentración de N que se observa por la mañana, demuestra una importante influencia de las emisiones de los automóviles en la concentración de partículas ultrafinas en este

periodo. Por el contrario, la disminución del cociente “intensidad de tráfico rodado / velocidad del viento” y en las concentraciones de BC y NO_x después de la horas punta matinales (Fig. 5.3B y 5.3C) no se observa en la concentración de N. Esto sugiere que otras fuentes (no vinculadas a las emisiones de los automóviles) y/o procesos están contribuyendo activamente a N durante las horas centrales del día. La evolución diaria del cociente N/BC, las concentraciones de SO₂ y la radiación solar muestra un importante grado de correlación. Esto sugiere que estos mecanismos adicionales que contribuyen a la concentración de partículas ultrafinas durante el periodo del mediodía pueden estar relacionados con la formación de nuevas partículas en las penachos industriales de SO₂, que alcanzan la estación de Campus Universitario durante el periodo de circulación de brisa mar a tierra (Fig. 5.3D).

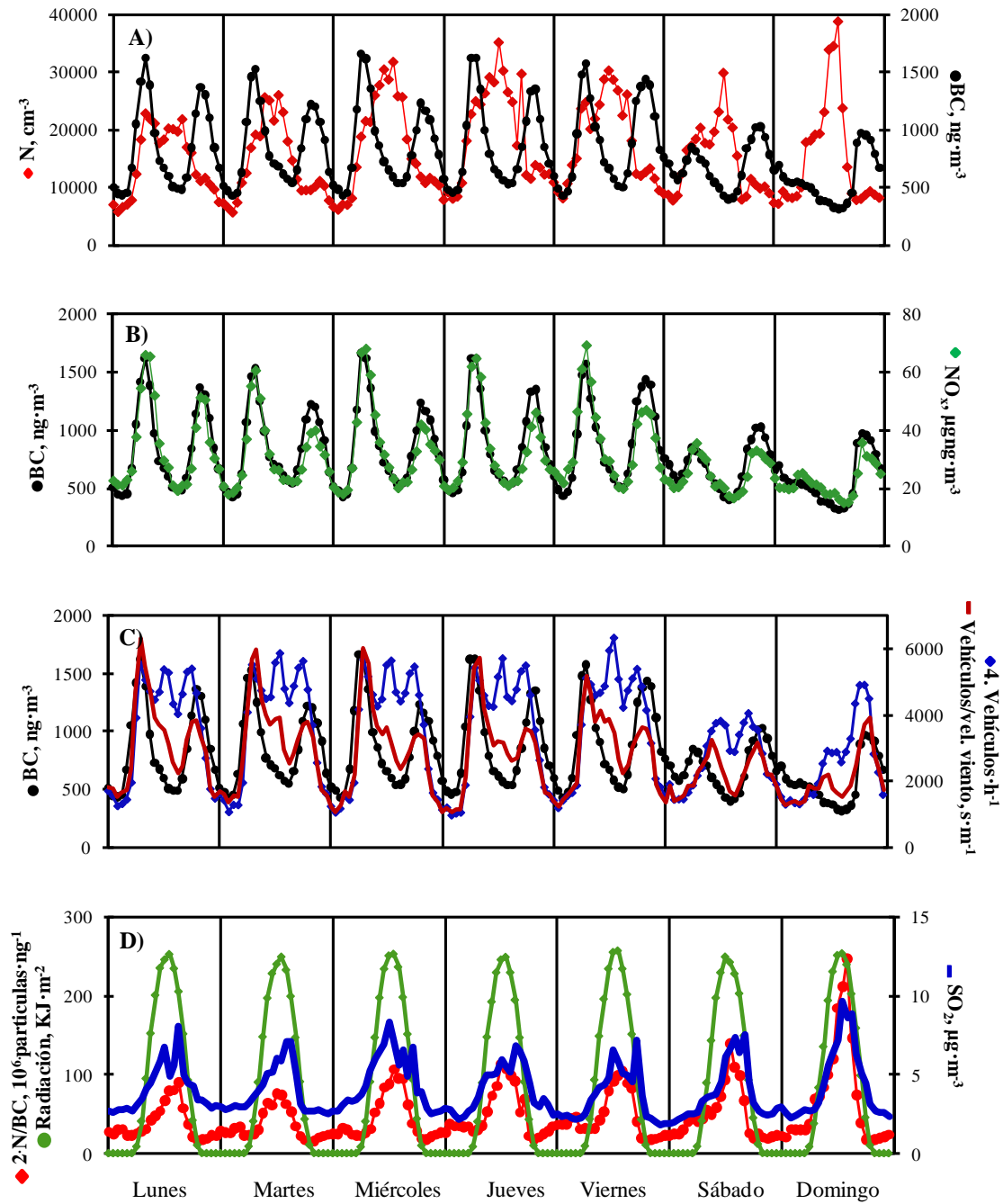


Fig. 5.3. Valores medios horarios de partículas (N y BC) y gases contaminantes (NO_x y SO_2), intensidad de tráfico rodado (número de vehículos·hora⁻¹), ratio intensidad de tráfico rodado/velocidad del viento, cociente N/BC y radiación solar, para cada día de la semana.

Se ha intentado comparar las concentraciones de partículas con tamaño superior a 2.5 nm registradas en Huelva con las registradas en otras ciudades. Sin embargo los datos sobre este tipo de partículas son todavía escasos. La mayoría de los estudios sobre partículas ultrafinas en el aire urbano se han basado en medidas de partículas mayores a 10 nm. En las ciudades europeas, estas partículas suelen exhibir concentraciones medias en el rango de 15000 a 30000 cm⁻³ (Ruuskanen et al., 2001; Van Dingenen et al., 2004; Puustinen et al., 2007; Rodríguez et al., 2007; Putaud et al., 2010). Putaud et al. (2010) observó un claro incremento en el número de partículas al pasar de un fondo rural a urbano y a tráfico-hotspot; sin embargo, no se han observado diferencias en el fondo rural a través de Europa.

El valor medio de las concentraciones del número de partículas ≥ 2.5 nm registrado en Huelva (~22000 cm⁻³) se encuentra dentro del rango de las que normalmente se registran en otras zonas de fondo urbano (~20000 cm⁻³ en Santa Cruz de Tenerife y ~22000 cm⁻³ en la ciudad de Pittsburg para partículas ~3 nm; Rodríguez y Cuevas, 2007; Stanier et al., 2004) y muy inferior a las registradas en las calles con alta densidad de tráfico (~64000 cm⁻³ en Leipzig y 170000 cm⁻³ en Birmingham para partículas ≥ 3 nm; Wehner et al., 2002; Shi et al., 1999). Una de las características más importantes de las partículas ≥ 2.5 nm en Huelva es su evolución diaria. En la mayoría de las zonas urbanas, el número de partículas ≥ 3 nm alcanza un máximo durante las horas punta de la mañana (e.g. Leipzig, Santa Cruz de Tenerife) debido a las emisiones de los automóviles. Por el contrario, en la ciudad de Huelva, las concentraciones máximas de partículas ≥ 2.5 nm se alcanzan durante la tarde (12:00-14:00 h).

5.4.3. Relación entre el número de partículas y black carbon

El número de partículas (N) y las concentraciones de black carbon (BC) tienden a mostrar un elevado grado de correlación en ambientes urbanos (Fruin et al., 2004; Rodríguez et al., 2007; Rodríguez y Cuevas, 2007). Este comportamiento también se observa en Huelva. Se ha analizado la relación entre N y BC siguiendo la metodología descrita por Rodríguez y Cuevas (2007).

En la Figura 5.4 se muestran gráficos de dispersión de N versus BC en diversos periodos del día (0:00 - 5:00 h, 6:00 - 9:00 h, 10:00 - 15:00 h and 18:00 - 23:00 h). En cualquier periodo se puede observar como los datos de N vs. BC se encuentran agrupados entre dos límites bien definidos con pendientes S1 y S2, representando los ratios N/BC mínima y máxima, respectivamente (Fig. 5.4A).

La Tabla 5.1 muestra los valores de las pendientes S1 y S2 obtenidos en los diferentes periodos del día. Durante las horas punta de la mañana (6:00 - 9:00h), S1 muestra un valor de $6.9 \cdot 10^6$ partículas por nanogramo de BC (partículas/ng BC); esto es interpretado como el número mínimo de partículas formadas/emitidas por cada nanogramo de BC emitido por los vehículos. En este periodo, S2 muestra un valor de $148 \cdot 10^6$ partículas/ng BC.

El aumento en el cociente N/BC desde $S1=6.9 \cdot 10^6$ partículas/ng BC hasta $S2=148 \cdot 10^6$ partículas/ng BC (valor máximo), se debe a aumentos en las tasas de formación de nuevas partículas, bien por procesos de formación de nuevas partículas durante la dilución y enfriamiento de las emisiones de los automóviles y/o en el aire ambiente (Casati et al., 2007; Gidhagen et al., 2005).

Durante la tarde (18:00 - 23:00 h), S1 y S2 muestran valores próximos a los observados durante las horas punta de la mañana (Tabla 5.1). Desde el periodo de media mañana a la tarde (10:00 - 15:00 h), S1 muestra un valor de $66 \cdot 10^6$ partículas/ng BC, que es un orden de magnitud mayor al observado durante las horas punta de la mañana. Este mayor número de partículas por cada nanogramo de BC en el aire ambiente se atribuye a la activación de mecanismos adicionales de formación de nuevas partículas (no ligados a emisiones de BC como ocurre con los automóviles). Este hecho se ve corroborado por el hecho que la pendiente S1 no se encuentre tan bien definida durante el periodo de 10:00 - 15:00 h (Fig.5.4C) como durante el periodo de 6:00 - 9:00 h (Fig.5.4B). Los valores tan elevados que toma el cociente N/BC y baja correlación entre N y BC durante el periodo 10:00-15:00 h, son causados por procesos de formación de nuevas partículas no vinculados a las descargas de los automóviles.

Tabla 5.1. Valores de las pendientes S1 y S2 obtenidas con la metodología descrita por Rodríguez y Cuevas (2007). S1 y S2 están expresadas como 10^6 partículas·ng⁻¹ BC.

Periodo		S1	S2
Día	0-23h	4.70	356.60
Noche	0-5h	6.78	350.60
Mañana	6-9h	6.90	148.40
Media mañana a tarde	11-17h	66.30	356.60
Tarde	18-23h	4.70	23.16

El valor de S1 registrado durante el pico matinal de NO_x en Huelva ($6.9 \cdot 10^6$ partículas (> 2.5 nm) / ng BC) se aproxima a los observados en otras ciudades: $4.94 \cdot 10^6$ partículas (> 3 nm) / ng BC en Santa Cruz de Tenerife, $4.69 \cdot 10^6$ partículas (>10 nm) / ng BC en Barcelona y $4.75 \cdot 10^6$ partículas (> 10 nm) / ng BC en Milán (Rodríguez y Cuevas, 2007).

En Huelva, la pendiente S2 es mucho mayor que la observada en otras ciudades, por ejemplo, S2 en el periodo 11:00 - 17:00 h es igual a $47 \cdot 10^6$ partículas / ng BC en Santa Cruz de Tenerife y $356 \cdot 10^6$ partículas / ng BC en Huelva. Estos datos muestran unas altas tasas de formación de nuevas partículas en Huelva durante este periodo. De hecho, los ratios N/BC en Huelva están generalmente entre 50 y $150 \cdot 10^6$ partículas / ng BC (Fig. 5.4D), es decir, son muy superiores a los que se registran en otras ciudades como Santa Cruz de Tenerife o Barcelona, donde oscilan entre 15 y $25 \cdot 10^6$ partículas / ng BC (Rodríguez et al., 2008; Pérez et al., 2010).

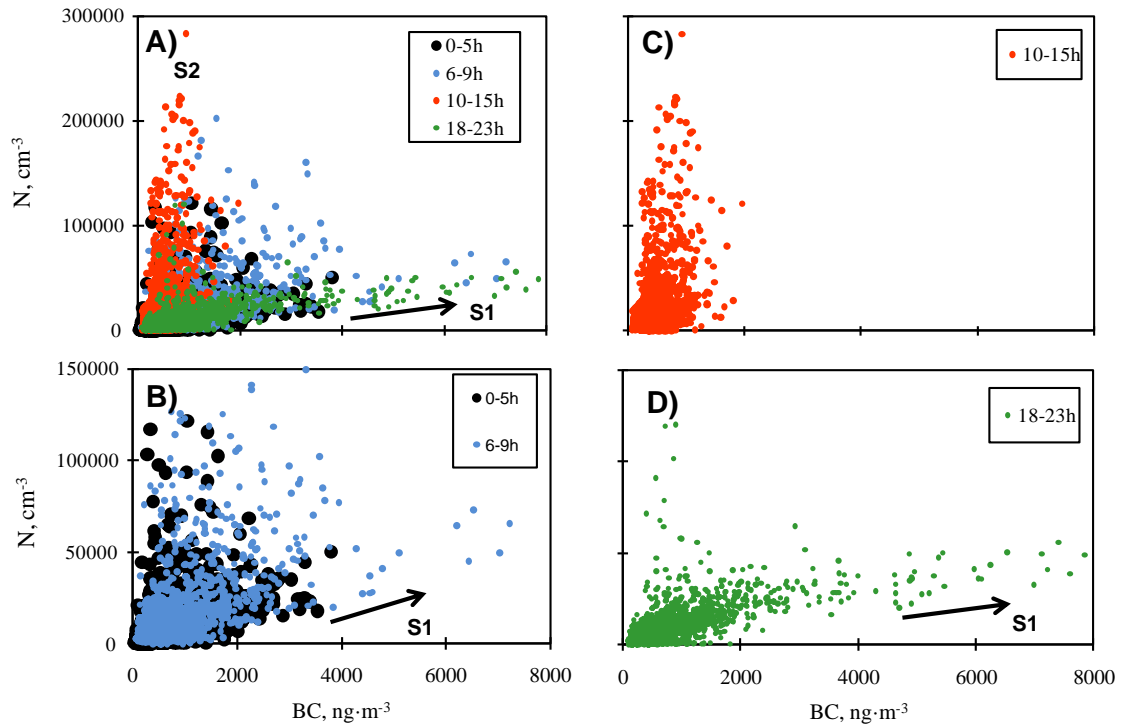


Fig. 5.4. Valores medios horarios de N versus BC a diferentes horas del día en Huelva. S1 y S2 indican las líneas de mínima y máxima pendiente que contienen los datos N vs BC.

5.4.4. Fuentes de partículas ultrafinas

5.4.4.1. Componentes de partículas ultrafinas

Con el objetivo de identificar las fuentes y procesos que afectan a la concentración de partículas ultrafinas, N se dividió en dos componentes siguiendo la metodología de Rodríguez y Cuevas (2007):

$$N1 = S1 \cdot BC \quad (2)$$

$$N2 = N - N1 \quad (3)$$

donde se asignó el valor $S1 = 6.9 \cdot 10^6$ partículas / ng BC, valor observado durante la mañana.

Según Rodríguez y Cuevas (2007), N1 es representativo de aquellos componentes emitidos directamente en fase sólida y/o que nuclean inmediatamente después de la emisión del escape de los automóviles (pues suelen estar en fase aerosol en condiciones

ambientales). Por lo tanto, N1 representa a aquellos productos derivados de la combustión incompleta (e.g. black carbon, compuestos de materia orgánica con largas cadenas o PAH), metales trazas, lubricante no quemado y una fracción de sulfato y compuestos orgánicos que nuclean/condensan inmediatamente después de la emisión (según lo descrito por Kittelson, 1998; Bartscher, 2005; Arnold et al., 2006; Rose et al., 2006).

La componente N2 está relacionada con los procesos que dan lugar a los incrementos en los ratios N/BC discutidos anteriormente, es decir, incrementos en las tasas de formación de nuevas partículas mediante procesos de nucleación y/o crecimiento a tamaños detectable (≥ 2.5 nm en nuestro caso). Según Rodríguez y Cuevas (2007), estos aumentos en las tasas de formación de nuevas partículas pueden ocurrir en diferentes contextos, tales como "durante la dilución y enfriamiento de los vehículos" (e.g. según lo descrito por Charron y Harrison, 2003, o Casati et al., 2007) o en el aire ambiente debido a la fotoquímica (e.g. según lo descrito por Woo et al., 2001; Wehner et al., 2002). Por lo tanto, todas las partículas primarias debido a las emisiones de los vehículos están incluidas en N1, todas las partículas de nucleación no unidas a las descargas de los vehículos se incluyen en N2. Las partículas de nucleación formadas inmediatamente después de la dilución de las emisiones de los automóviles pueden contribuir tanto a N1 como a N2. La Figura 5.5 muestra los valores medios horarios de N1 y N2 para cada día de la semana. Los resultados se analizan a continuación.

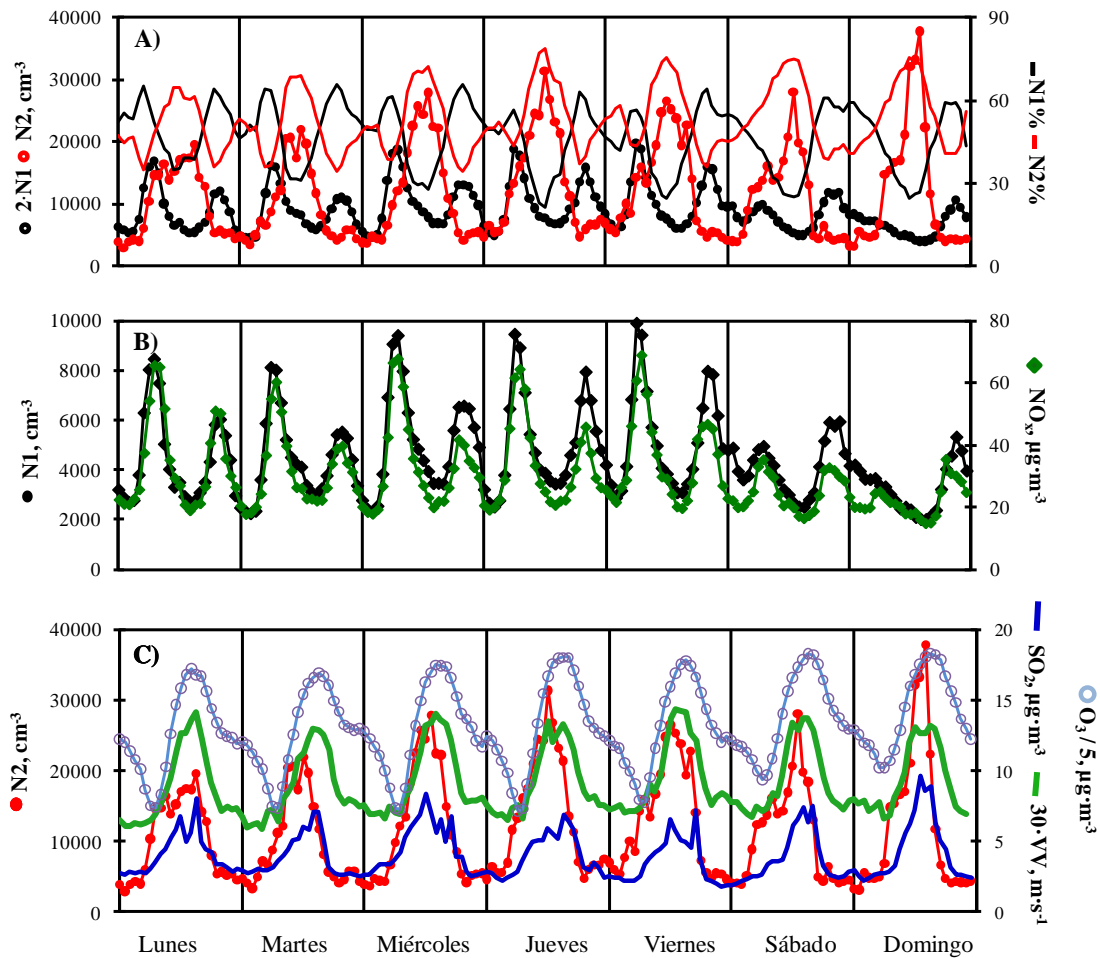


Fig. 5.5. Valores medios horarios de partículas N1 y N2 (expresados en cm^{-3} y en %) y concentraciones de gases contaminantes (NO_x , SO_2 y O_3) y velocidad del viento para cada día de la semana.

5.4.4.2. Identificación de fuentes

Con la finalidad de identificar las fuentes y procesos que afectan al número de partículas N, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP), seguido de rotación varimax. Para ello se usó datos con resolución horaria. Puesto que los componentes principales (CP) que se obtienen dependen del número y tipos de variables introducidas en el ACP, se llevaron a cabo numerosos análisis utilizando diferentes combinaciones de variables. Inicialmente, se introdujeron sólo partículas (N1, N2 y PM_{10}) y gases primarios (NO_x y SO_2). En un segundo paso, se introdujeron también diferentes combinaciones de parámetros meteorológicos, el ratio “intensidad de tráfico rodado /

velocidad del viento” y las concentraciones de ozono. Los ACPs se realizaron por separado con los datos recogidos durante la mañana (6:00 - 9:00 h) y durante la tarde (11:00 - 17:00h). También fueron separados los periodos de invierno y verano. Así, se realizaron alrededor del 40 ACPs. Para el estudio, sólo se muestran cuatro ejemplos (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Carga factorial del Análisis de Componentes Principales (seguido de una rotación varimax) obtenidos con los datos horarios de la mañana (6:00 - 9:00h) y del mediodía-tarde (11:00 - 17:00h) en los periodos de verano (Junio-Septiembre 2008) e invierno (Enero-Marzo 2009). Las cargas factoriales con valores absolutos $\geq 0,6$ están en negrita. RAD: radiación solar; VEHÍCULOS/VV: Número de vehículos/hora; U: componente zonal del viento (oeste-este); V: componente meridional del viento (sur-norte). # NI: variable no incluida en este ejemplo.

MAÑANA	INVIERNO		VERANO	
	PC1 emisiones de vehículos -1	PC2 emisiones de vehículos -2	PC1 emisiones de vehículos -1	PC2 emisiones de vehículos -2
N1	0.926	0.035	0.939	0.077
N2	0.256	0.675	0.266	0.704
NO _x	0.853	0.319	0.908	0.061
SO ₂	0.156	0.667	-0.156	0.806
RAD	-0.048	0.703	-0.286	0.724
O ₃	#NI	#NI	#NI	#NI
VEHÍCULOS/VV	0.756	-0.032	0.681	-0.124
PM ₁₀	0.670	0.171	0.830	-0.149
V	-0.014	0.551	#NI	#NI
U	0.378	0.534	#NI	#NI
T	#NI	#NI	#NI	#NI
HR	#NI	#NI	#NI	#NI
var, %	38	17	48	23

MEDIODÍA- TARDE	INVIERNO			VERANO		
	PC1 emisiones de vehículos -1	PC2 industrial	PC3 gas fotoquímica	PC1 pluma urbana + formación O ₃	PC2 industrial	PC3 meteo
N1	0.687	0.539	-0.053	0.745	0.159	-0.043
N2	0.047	0.609	0.147	-0.039	0.857	-0.114
NO _x	0.702	0.488	0.057	0.573	0.562	0.047
SO ₂	0.114	0.635	0.195	0.106	0.805	0.003
RAD	-0.012	-0.066	0.794	-0.108	0.431	0.533
O ₃	-0.460	0.354	0.634	0.797	-0.092	0.281
VEHÍCULOS/VV	0.771	-0.152	0.004	-0.218	0.097	-0.323
PM ₁₀	0.135	0.796	0.089	0.594	0.464	-0.267
U	0.408	0.076	0.555	0.338	0.475	0.113
V	0.100	-0.781	0.146	-0.258	-0.066	0.661
T	0.043	0.511	0.706	0.285	0.044	0.763
HR	-0.042	-0.016	-0.872	-0.056	0.003	-0.888
var, %	13	31	20	12	26	20

La asociación entre concentraciones de partículas y variables meteorológicas sólo se observó en algunos casos. De forma sistemática se obtuvieron los siguientes resultados:

- El componente principal 1 (CP-1) correlaciona positivamente con N1, NO_x, PM₁₀ y el ratio “intensidad de tráfico rodado / velocidad del viento”. Este PC se observa tanto en invierno como en verano. Este perfil concuerda con la interpretación del origen de N1 realizada anteriormente: mayoritariamente material carbonoso (absorbente de luz) emitido directamente en fase de aerosol y compuestos que nuclean/condensan inmediatamente después de la emisión (Rose et al., 2006). Por lo tanto, este PC representa una fracción de partículas emitidas por los escapes de los automóviles (sobre todo la fase sólida). En las Figuras 5.7B y 5.7F se puede apreciar como N1 y NO_x alcanzan las mayores concentraciones durante las horas punta de la mañana y de la tarde. Estas emisiones, junto a los procesos de resuspensión de materia mineral del firme de la carretera explican la asociación del PM₁₀ en este factor. Este CP también se observa en el periodo de mediodía-tarde del invierno, pero no en verano probablemente debido a las condiciones de mayor dilución en esta estación cálida.
- El CP-2 de la mañana correlaciona positivamente con N2 y SO₂. Esta asociación corrobora la interpretación realizada anteriormente sobre el origen de N2: formación de nuevas partículas por nucleación y crecimiento a un tamaño detectable (≥ 2.5 nm; Arnold et al., 2006). Las emisiones de SO₂ durante la mañana (cuando este contaminante muestra típicamente concentraciones bajas, 3 - 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), se atribuyen a las emisiones de los automóviles. El hecho que se observen altas concentraciones de N2 y SO₂ cuando el viento sopla desde el Norte (como en el caso de N1 y NO_x; Fig. 5.6A1 y 5.6B1) y la correlación de las componentes del viento U y V en este factor, indica que hay una influencia de las emisiones de los vehículos que circulan por el lado Norte de Huelva (Fig. 3.1 y Fig. 5.6C1 y 5.6D1). Obsérvese en la Figura 5.7C como el máximo matinal de N2 solo se registra en invierno. La correlación entre N2 y la radiación solar indica que la foto-oxidación de SO₂ durante el transporte desde el foco de emisión (carretera) hasta la estación de muestreo (Campus Universitario) contribuye a los niveles de N2 (Pirjola, 1999).

- El CP-2 también correlaciona con N_2 y SO_2 durante el mediodía-tarde. En este periodo, la brisa que sopla con dirección Norte (mar a tierra) favorece el transporte hacia el interior de los penachos industriales de SO_2 (emitidos en la costa; Fig. 3.1), con consecuentes fumigaciones sobre la ciudad. Por esta razón, las mayores concentraciones de SO_2 se registran cuando el viento sopla del SSO ($\sim 185^\circ$), donde se encuentra la Fundición de Cobre (Fig. 5.6C2 y 5.6C3). El hecho que las concentraciones de SO_2 durante el mediodía-tarde sean mayores en invierno que en verano parece ser debido al cambio estacional en la circulación de brisa marina. En invierno, el cambio en la dirección del viento, del NNE de la noche al S durante la mañana-tarde, se produjo a través del Este (sentido de giro de las agujas del reloj; Fig. 5.7A). Esto dio lugar a frecuentes fumigaciones de los penachos industriales sobre la ciudad y, en consecuencia, a altas concentraciones de SO_2 en el periodo de 11:00 - 17:00 h (Fig. 5.7C). En verano, el cambio en la dirección del viento de la noche (NO) a la tarde (SO) se produjo por el Oeste (giro en sentido opuesto al de las agujas del reloj), por lo que los penachos fueron muy frecuentemente transportados hacia el Este, sin impactos significativos sobre la ciudad. Por esta razón, las concentraciones de SO_2 durante la tarde fueron más bajas en verano que en invierno (Fig. 5.7C y 5.7G). Esta asociación entre los vientos del Sur y N_2 y SO_2 se observa claramente en el CP-2 en invierno (Tabla 5.2).
- CP-3 representa las relaciones entre los parámetros meteorológicos y O_3 .

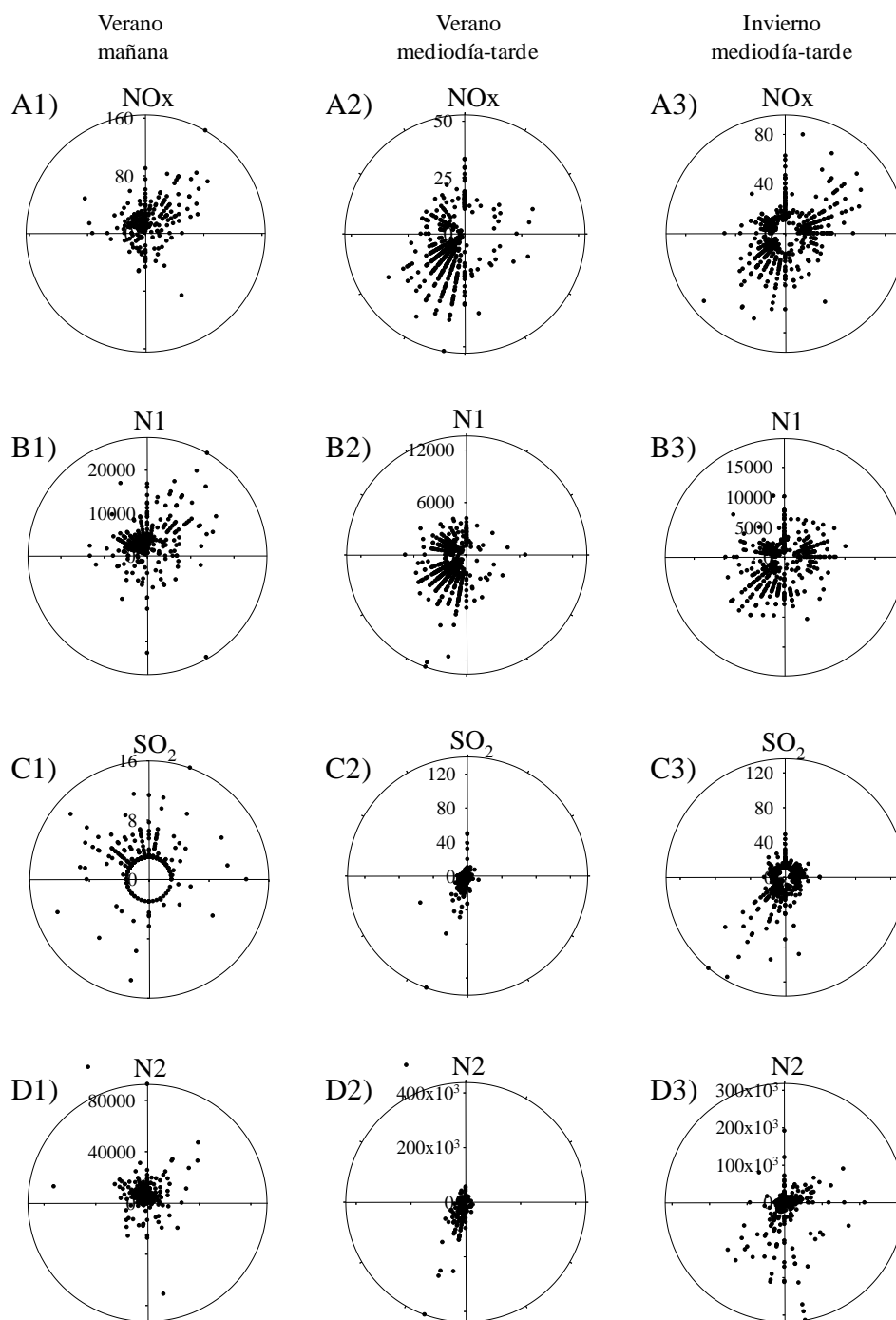


Fig. 5.6. Valores medios horarios de las partículas N1 y N2 y de las concentraciones de NO_x y SO_2 durante la mañana del verano (6:00 - 9:00 h), el mediodía-tarde del verano e invierno (11:00 - 17:00 h) en función de la dirección del viento.

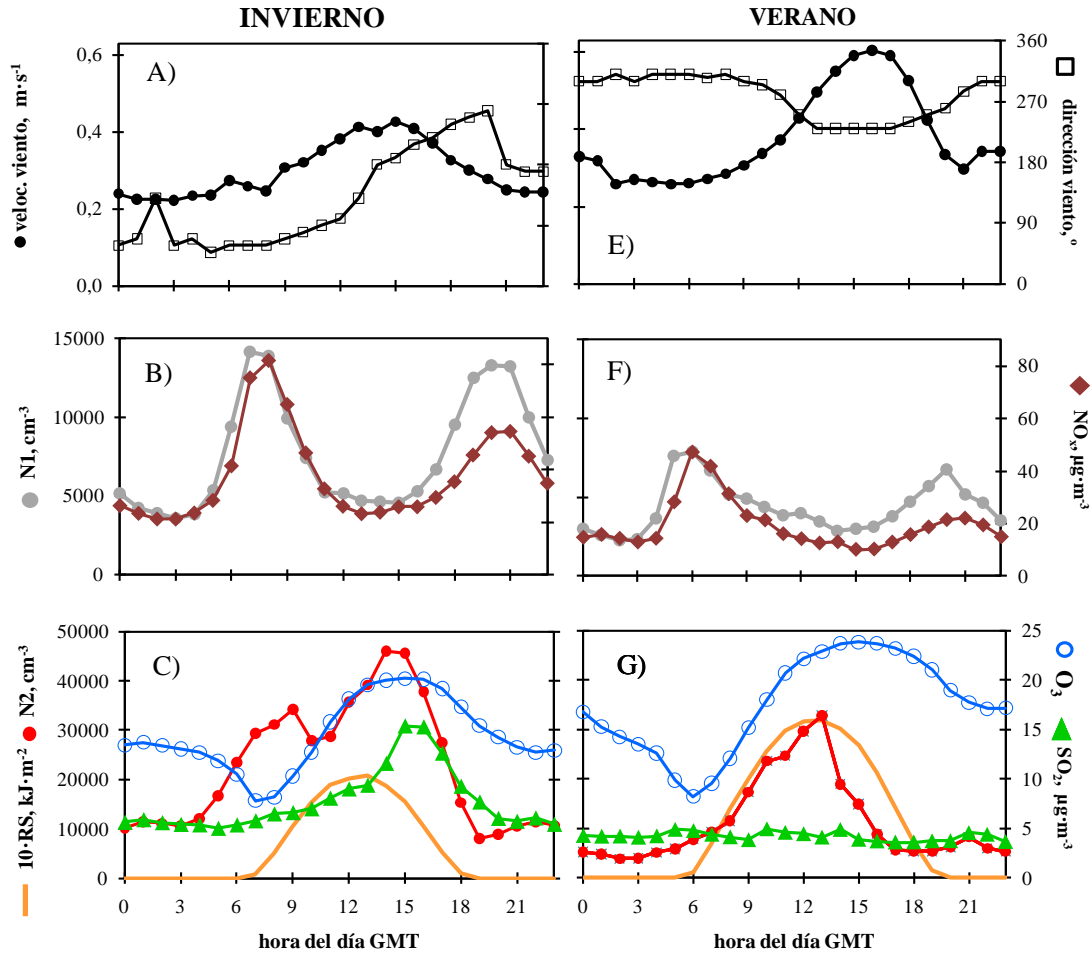


Fig. 5.7. Valores medios horarios de las concentraciones de N1, N2, NO_x, SO₂ y O₃, de la velocidad y dirección del viento y la radiación solar (RS) en Huelva en invierno y verano.

Con la finalidad de cuantificar la relación entre “N1 y N2” y entre “NO_x y SO₂”, se promediaron las concentraciones de N1 y N2 en intervalos de 25 µg·m⁻³ de NO_x (0 - 25, 25 - 50,...) y 1 µg·m⁻³ de SO₂ (0 - 1, 1 - 2,...). Este procedimiento permitió reducir la variabilidad debida a la influencia de otros parámetros. Los resultados se muestran en la Figura 5.8. N1 muestra una alta linealidad con NO_x (Fig. 5.8A y 5.8E), pero no con SO₂ (Fig. 5.8B y 5.8F). Del mismo modo, N2 muestra una alta linealidad con SO₂ (Fig. 5.8D y 5.8H), pero no con los NO_x (Fig. 5.8C y 5.8G). La baja correlación entre N2 y SO₂ durante la mañana estival se atribuye a la influencia de la temperatura en los procesos de condensación dando lugar a los crecimientos de los clústeres hasta tamaños detectables, ≥ 2.5 nm (Gidhagen et al., 2005; Casati et al., 2007). Esta interpretación se

ve corroborada por el hecho que la pendiente N2 versus SO₂ para el periodo de 6:00 - 9:00 h muestra una tendencia decreciente con la temperatura (pendiente = 3258 cm⁻³ / µg·m⁻³ para T: 0.0 - 3.5 °C, 2874 para T: 3.5 - 4.5 °C, 857 para T: 4.5 - 5.5 °C), y que no se observa correlación entre N2 y SO₂ para temperaturas > 6 °C. De hecho, N2 muestra un máximo durante la mañana invernal (relacionado con las emisiones de los escapes de los vehículos; Fig. 5.7C), pero no en verano (Fig. 5.8G). El hecho que las concentraciones de N2 y SO₂ correlacionen en todo el rango de valores de SO₂, sugiere que N2 está predominantemente influenciada por los penachos industriales de SO₂ (Fig. 5.8D y 5.8H). Del mismo modo, N1 está dominado por productos de escape de los vehículos (Fig. 5.8A y 5.8E).

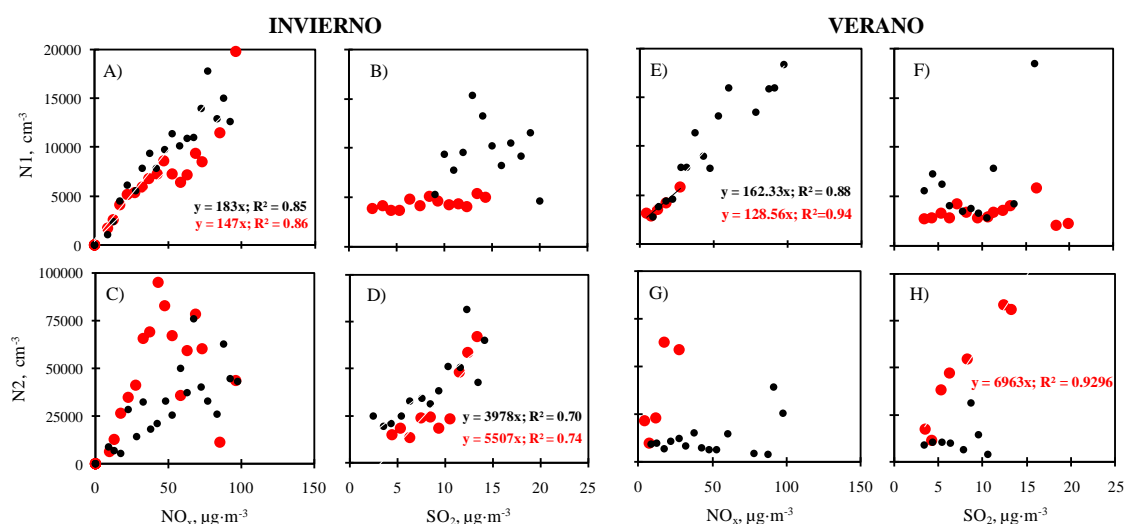


Fig. 5.8. Concentraciones de partículas N1 y N2 versus NO_x y SO₂ durante la mañana (círculos negros) y mediodía-tarde (círculos rojos) en invierno y verano. Los datos son promediados en intervalos de 25 µg de NO_x·m⁻³ (0 - 25, 25 - 50,...) y 1 µg SO₂·m⁻³ (0 - 1, 1 - 2, 2 - 3...).

5.4.5. Contribuciones a las concentraciones de partículas ultrafinas

La Figura 5.5 muestra los valores medios diarios de las concentraciones de N1, N2, NO_x, SO₂ y O₃ y la velocidad del viento para cada día de la semana. La Tabla 5.3 muestra los valores medios de N y las contribuciones de N1 y N2. La mayor concentración de N1 se alcanza durante las horas punta de la mañana de los días

laborables, cuando las partículas ultrafinas (N) son atribuidas principalmente a las emisiones de los vehículos. En este periodo, cuando N muestra un valor promedio de $\sim 27000 \text{ cm}^{-3}$, las contribuciones de N1 y N2 representan el 35% y 65% de N, respectivamente.

La evolución semanal de N2 es distinta a la de N1. N2 muestra concentraciones altas durante el periodo 11:00 – 17:00 h, bajo el régimen de circulación de brisa. Obsérvese como N2 está correlacionado con la velocidad del viento y las concentraciones de SO_2 y O_3 (Fig. 5.5C). Además, el paralelismo entre N2 y la radiación solar sugiere el papel activo de la foto-oxidación de SO_2 en la formación de nuevas partículas durante el transporte tierra adentro de los penachos de SO_2 (Fig. 5.7C y 5.7G). Durante este periodo (11:00-17:00 h), cuando N toma valores de $\sim 39000 \text{ cm}^{-3}$, N2 representa el 80% de N.

Tabla 5.3. Concentraciones medias del número de partículas y contribuciones de N1 y N2 en diferentes periodos durante el periodo total de estudio, en invierno y en verano.

		N cm^{-3}	N1 cm^{-3}	N2 cm^{-3}	N1 %	N2 %
Verano 2008						
Noche	0-5h	8582	3660	4922	42	58
Mañana	6-9h	16228	5248	10979	35	65
Tarde	10-15h	34686	3299	31387	19	81
Noche	18-23h	11175	5203	5972	48	52
Todo el día	0-23h	17185	4183	13002	36	64
Invierno 2009						
Noche	0-5h	15912	4915	10997	38	62
Mañana	6-9h	38734	9906	28828	34	66
Tarde	10-15h	40639	4722	35917	22	78
Noche	18-23h	20286	10303	9983	50	50
Todo el día	0-23h	28979	7088	21504	36	64
Verano 2009						
Noche	0-5h	11542	4890	6652	46	54
Mañana	6-9h	26688	7262	19069	36	64
Tarde	10-15h	41220	3634	36698	20	80
Noche	18-23h	11173	4950	6233	49	51
Todo el día	0-23h	21558	4874	16263	38	62

Con el fin de cuantificar las contribuciones de N1 y N2 a N, los datos fueron clasificados de mayor a menor valor en función de los valores de N (percentil 100 - 1). Las contribuciones de N1 y N2 a N se resaltan en color negro y gris, respectivamente (Fig. 5.9A - 5.9E). Aumentos en N están asociados con aumentos mucho mayores en N2 que en N1 (Fig. 5.9A y 5.9D). Así, durante eventos en los que N alcanza el percentil 80, N1 sólo representa el ~20% de N durante la mañana y el 10% de N durante el periodo de 11:00 - 17:00 h (Fig. 5.9B y 5.9E). El hecho que las partículas ultrafinas puedan alcanzar concentraciones más elevadas durante el periodo de 11:00 - 17:00 h (hasta 130000 cm^{-3}) que durante la mañana (hasta 90000 cm^{-3}) se debe principalmente a la contribución de N2. Las Figuras 5.9C y 5.9F muestran las concentraciones de SO_2 asociadas a cada valor de N representado en las Figuras 5.9A y 5.9D. Estos resultados evidencian la importante participación de las emisiones de SO_2 en la contaminación por partículas ultrafinas varios (7-14) kilómetros a sotavento de las emisiones. En las Figuras 5.9C y 5.9F se observan que el aumento en los valores de N del percentil 1 al 100 está asociado a un aumento en las concentraciones de SO_2 de 10 a $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante la mañana y de 5 a $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en el periodo de 11:00 - 17:00 h. Esta tendencia al aumento no se observó en NO_x .

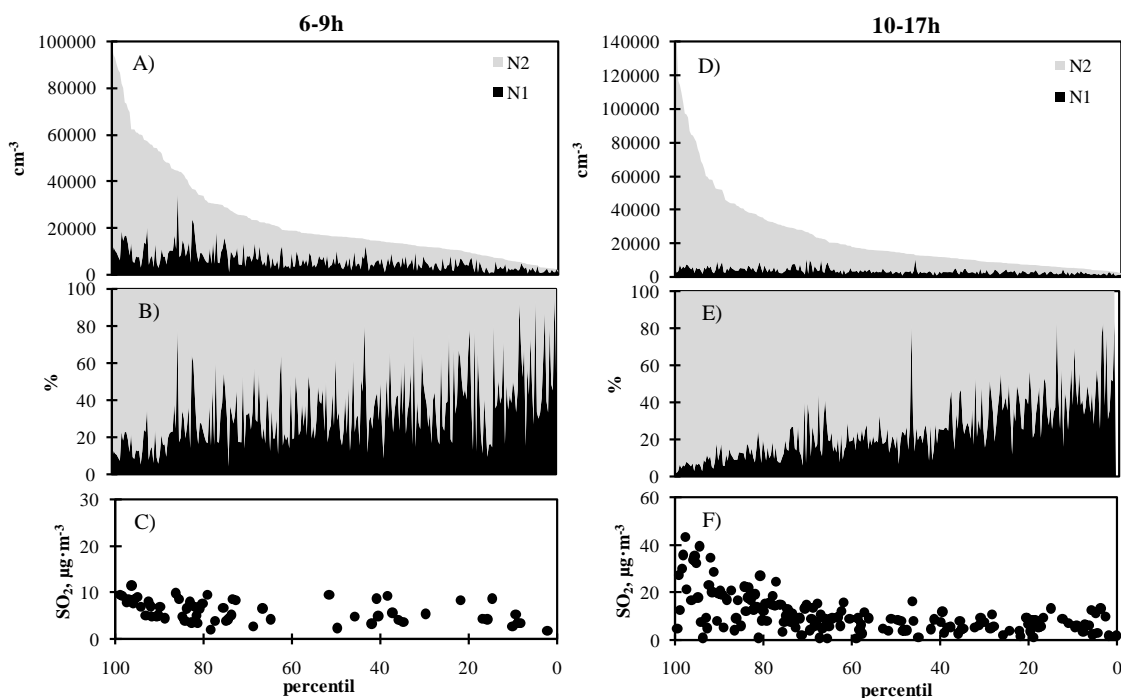


Fig. 5.9. Valores medios horarios de la concentración del número total de partículas ($N = N1 + N2$) clasificados desde el mayor (100) al menor (0) valor. Se destacan las contribuciones de N1 (negro) y N2 (gris) a N, en valor absoluto (cm^{-3} ; **A** y **D**) y relativo (%; **B** y **E**). También se representa las concentraciones de SO_2 asociadas al descenso en los valores de N (desde 100 a 0) (**C** y **F**).

5.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La mayoría de estudios sobre calidad del aire urbano y partículas ultrafinas se han centrado en las emisiones de los vehículos y en los procesos de formación de nuevas partículas en condiciones de aire limpio. En este trabajo se presenta un estudio cuyo objetivo es la identificación de los procesos que influyen en las concentraciones de partículas ultrafinas en una ciudad costera afectada por emisiones industriales de precursores gaseosos de aerosoles (Huelva, SO España). Estas emisiones están en su mayoría vinculadas a las actividades industriales. El estudio se basa en datos experimentales de número de partículas con tamaño superior a 2.5 nm (N), black carbon (BC), contaminantes en fase gas y parámetros meteorológicos tomados durante 17 meses en una estación de fondo urbano situada a 7 y 14 km de las dos zona industriales presentes en el área de estudio, respectivamente.

Usando la pendiente mínima observada al representar N vs. BC ($6.9 \cdot 10^6$ partículas / ng BC), se dividió a N en dos componentes: $N = N_1 + N_2$. La componente N_1 muestra valores altos durante las mañanas y las tardes de los días laborables. Además, N está altamente correlacionada con el ratio “intensidad de tráfico rodado / velocidad del viento”. Esta componente (N_1) correlaciona con los NO_x , el coeficiente de absorción debido al material carbonoso y con las concentraciones de carbono elemental determinadas mediante análisis en filtro. Sin embargo, no correlaciona con las concentraciones de SO_2 . N_1 representa a las emisiones de los escapes de automóviles, más específicamente, emisiones de material carbonoso (black carbon) y determinados compuestos que nuclean/condensan inmediatamente tras su entrada en el aire ambiente. La componente N_2 muestra un comportamiento bien diferenciado al de N_1 . N_2 correlaciona con el SO_2 y representa la formación de nuevas partículas debido a la nucleación y crecimiento de partículas hasta tamaños detectables (≥ 2.5 nm). Cada día, las mayores concentraciones de N_2 se registraron durante el periodo de 11:00 - 17:00 h, bajo el régimen de brisa mar a tierra, cuando se observaron aumentos simultáneos en la velocidad del viento y en las concentraciones de N_2 , SO_2 y O_3 . Este comportamiento se atribuye a la formación de nuevas partículas durante el transporte tierra adentro de los penachos industriales. La nucleación debida a la foto-oxidación del SO_2 parece jugar un papel clave. En invierno, se observó un máximo secundario de N_2 durante las horas matinales, atribuido a las emisiones de los escapes de los automóviles. Durante la mañana de días laborables, cuando las partículas ultrafinas procedían de las emisiones de los automóviles, N presentó un valor medio de 27000 cm^{-3} , siendo la contribución de N_1 y N_2 del 35% y 65%, respectivamente. En el periodo de 11:00 - 17:00 h, cuando N alcanzó un valor medio de 39000 cm^{-3} , N_2 contribuyó con un 80% a N , siendo estas partículas (N_2) atribuidas a emisiones industriales. Estos resultados demuestran que las emisiones industriales de SO_2 pueden dar lugar a elevadas concentraciones de partículas ultrafinas a varios kilómetros (decenas) del foco emisor. Además, es importante resaltar que las contribuciones de estas emisiones industriales a la concentración de partículas ultrafinas son, con mucha frecuencia, muy superiores a la contribución de las emisiones de los escapes de los automóviles.

Los ciclos diarios de “formación de nuevas partículas” durante el periodo en el que la brisa sopla de mar a tierra identificados en este estudio, han sido también observados

recientemente en otras ciudades costeras, situadas en el Sur de la Unión Europea, como son Santa Cruz de Tenerife y Barcelona (Rodríguez et al., 2008; Pérez et al., 2010). Todas estas observaciones indican que el proceso de formación de nuevas partículas parece verse favorecido en el flujo de brisa mar a tierra. Además, las tasas de formación de nuevas partículas aumentan con las concentraciones de precursores gaseosos (por ejemplo, emitidos por industrias, centrales eléctricas, o barcos). El hecho que los ratios N/BC en Huelva bajo el régimen de brisa mar a tierra (cuando toma valores de N/BC: $50 - 125 \cdot 10^6$ partículas / ng BC) sean mucho mayores que los observados en Santa Cruz de Tenerife y Barcelona (N/BC: $15 - 25 \cdot 10^6$ partículas / ng BC en ambas ciudades) se atribuye a las mucho mayores tasas de emisión de gases precursores en esta región, debido a su alto grado de industrialización. Estas observaciones contrastan con las realizadas en el Centro y Norte de Europa, donde las partículas ultrafinas en el aire ambiente urbano se atribuyen principalmente a las emisiones de los vehículos, y donde los procesos de formación de nuevas partículas en aire urbano tan solo se han documentado durante determinados eventos estivales (Wehner y Wiedensohler, 2003).

6. Contribución de fuentes de partículas ultrafinas en la ciudad industrial de Huelva

CAPÍTULO 6

CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS EN LA CIUDAD INDUSTRIAL DE HUELVA

Este capítulo está basado en el artículo: Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Garcia-Orellana, I., Nava, S. Source apportionment of ultrafine particles in Huelva industrial city. Enviado a Atmospheric Environment.

6.1. RESUMEN

La contaminación del aire ambiente urbano por partículas ultrafinas se ha convertido en motivo de preocupación debido a los efectos adversos que ésta presenta en la salud humana. La mayoría de estudios sobre partículas ultrafinas y calidad del aire urbano se han centrado en las emisiones de los automóviles. En este trabajo se presenta un estudio sobre la contribución de determinadas emisiones industriales a la concentración de partículas ultrafinas en el aire ambiente urbano. Esta investigación se basa en datos experimentales tomados, durante 18 meses, en el aire ambiente de la ciudad industrial de Huelva. Durante este periodo se realizaron medidas del número de partículas con

tamaño superior a 2.5 nm (N), contaminantes en fase gas (SO₂, NO_x y O₃), black carbon (BC) y niveles y composición de PM₁₀ y PM_{2.5}.

La ciudad de estudio está afectada por las emisiones de: i) la segunda Fundición de Cobre, por producción, de Europa, ii) plantas de producción de ácido fosfórico y fertilizantes, y iii) una refinería de petróleo y planta petroquímica.

Durante el periodo de estudio, las emisiones de los automóviles y de la industria contribuyeron con un $50 \pm 9\%$ y $44 \pm 7\%$ al número de partículas N, respectivamente. Las emisiones industriales fueron las que más contribuyeron durante episodios de altas concentraciones de N ($> 25500 \text{ cm}^{-3}$). Cuando los niveles medios diarios de N se encontraron dentro del rango 50000 a 25500 cm^{-3} (percentil 100 - 70), las emisiones de la industria y los automóviles contribuyeron con un 49% y el 30%, respectivamente. En los eventos en los que los valores diarios de N se encontraron dentro del rango 14700 - 5000 cm^{-3} (percentil 50 a 1), las emisiones de los automóviles contribuyeron con un 60% de N, estando sólo el 30% de N vinculado a las emisiones industriales.

Durante fumigaciones de penachos industriales, se registraron altas concentraciones de partículas ultrafinas, SO₂ y metales tóxicos (As, Cu, Cd, Zn y Pb). Estos episodios están causados por las fumigaciones de los penachos de la Fundición de Cobre presente en la ciudad. Altas concentraciones de PM_{2.5} están generalmente relacionadas con la presencia de aire envejecido (emisiones no frescas). Los resultados de este estudio prueban que la contribución de algunas emisiones industriales a la concentración de partículas ultrafinas en aire ambiente es comparable, e incluso superior, a la de los automóviles.

6.2. INTRODUCCIÓN

Numerosos estudios epidemiológicos realizados durante las dos últimas décadas han mostrado que en áreas urbanas hay una relación entre la concentración en masa de partículas con diámetro aerodinámico inferior a 10 y $2.5 \mu\text{m}$ (PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente) y la morbilidad cardiovascular y respiratoria (WHO, 2005). Por ello,

la legislación vigente en materia de calidad del aire establece valores límite para las partículas en suspensión usando al PM_{10} y $PM_{2.5}$ como parámetros de referencia. Estudios más recientes apuntan a que algunos de los efectos cardiovasculares atribuibles a la exposición a $PM_{2.5}$ pueden ser debidos a la implicación de las partículas ultrafinas (diámetro menor a $0.1\ \mu m$; Araujo y Nel, 2009; Araujo et al., 2008). Las partículas ultrafinas, representan entre el 80 y 90% del total del número de partículas presentes en el aire ambiente urbano. Sin embargo su contribución a la masa de $PM_{2.5}$ es muy baja, $< 10\%$ (Putaud et al., 2010 y sus referencias). Las partículas de la moda de acumulación ($0.1 - 1\ \mu m$) contribuyen con más de un 90% a la concentración de $PM_{2.5}$. Por este motivo, ni el PM_{10} ni el $PM_{2.5}$ son parámetros adecuados para monitorizar las concentraciones de partículas ultrafinas. El número de partículas (por unidad de volumen de aire) con tamaño superiores a 3 a 10 nanómetros, se ha utilizado frecuentemente como métrica representativa de la concentración de partículas ultrafinas (Charron y Harrison, 2003; Wehner y Wiedensohler 2003; Harrison y Jones, 2005; Casati et al., 2007; Puustinen et al., 2007).

Un estudio realizado en 60 ciudades europeas, puso de manifiesto que la correlación entre el número de partículas y las concentraciones de $PM_{2.5}$ en el aire ambiente urbano es bajo (Putaud et al., 2010). En algunas zonas urbanas se ha observado que la materia orgánica y el carbono elemental son los dos únicos componentes de $PM_{2.5}$ que muestran una correlación significativa con el número de partículas ultrafinas debido a las emisiones de los automóviles (Rodríguez et al., 2007). El grado de inquietud causado por la contaminación por partículas ultrafinas es tal que, la futura norma Euro-5b establece valores límite para el número de partículas.

La mayoría de estudios sobre partículas ultrafinas en aire urbano se han centrado en las emisiones de los automóviles. Las partículas emitidas por esta fuente muestran una distribución de tamaño bimodal, presentando una moda de nucleación ($< 30\ nm$), constituida por gotas de ácido sulfúrico que puede estar recubiertas por hidrocarburos condensados, y una moda “soot” o de hollín ($50 - 200\ nm$; Kittelson, 1998; Charron y Harrison, 2003; Burtscher, 2005; Arnold et al., 2006; Rose et al., 2006). Las condiciones ambientales (temperatura, humedad y velocidad del viento) influyen en las tasas de formación de las partículas de nucleación (Casati et al., 2007). La moda “soot” está constituida por carbono elemental, black carbon, carbono orgánico primario,

metales condensados y sulfato y algunos contaminantes orgánicos considerados cancerígenos (e.g. hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos; Morawska y Zhang, 2002).

Hasta ahora se ha prestado poca atención a otras posibles fuentes de partículas ultrafinas, incluso si es bien conocido que algunas fuentes emiten grandes cantidades de precursores gaseosos. Este es el caso de determinadas actividades industriales que liberan grandes cantidades de SO₂ y/o hidrocarburos volátiles. El ácido sulfúrico juega un papel clave en los procesos de nucleación y de formación de nuevas partículas (Kulmala et al., 2004a). Estos procesos dan lugar a procesos de conversión de gas a partícula, dando lugar a la formación de partículas ultrafinas (< 0.1 µm) y finas (0.1 - 1 µm). Estas partículas se pueden mezclar, externa o internamente, con elementos traza vinculados a las emisiones industriales.

Los procesos microfísicos (dinámica de las partículas: nucleación, condensación, coagulación...) juegan un papel determinante en la relación entre la concentración de partículas finas y ultrafinas (Raes et al., 2000). Las partículas ultrafinas tienen un tiempo de vida corto (pocas horas), pues tienden a crecer mediante procesos de coagulación y condensación, dando lugar a partículas > 0.1 µm, las cuales contribuyen significativamente a las concentraciones de PM_{2.5}. Son estas partículas de la moda de acumulación (0.1 -1 µm) las que presentan el mayor tiempo de vida, unos 10 días.

Hoy día, existen aún pocas técnicas o métodos para la identificación de las fuentes que contribuyen a la concentración de partículas ultrafinas. Pey et al. (2009) utilizaron técnicas de modelización en receptor y una base de datos de composición química de PM_{2.5} y distribución de tamaño de partícula para identificar las fuentes y procesos que contribuyen a la distribución de tamaño del número de partículas entre 10 y 800 nm en Barcelona. Kleeman et al. (2009) cuantificaron las fuentes que contribuyen a la concentración de partículas ultrafinas (< 0.1 µm) y de 0.1 a 1.8 µm usando técnicas de especiación química de compuestos orgánicos en muestras tomadas mediante impactador en cascada en California. Rodríguez y Cuevas (2007) propusieron un método para identificar y cuantificar las fuentes y procesos que contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas basado en la relación entre el número de partículas y la concentración de black carbon en el aire urbano.

El estudio que aquí se presenta se centra en la identificación de las fuentes y procesos que contribuyen al número de partículas con tamaño superior a 2.5 nm en una ciudad afectada por emisiones industriales. Estos datos fueron analizados usando diversas técnicas complementarias que incluyen:

- 1) Concentraciones horarias de black carbon, contaminantes en fase gas y parámetros meteorológicos obtenidos durante un periodo de dos años.
- 2) Composición química elemental de partículas PM_{2.5}.
- 3) Modelización en receptor usando composición de PM_{2.5} durante un periodo de 2 años.

Los resultados obtenidos demuestran que determinadas emisiones industriales pueden dar lugar a concentraciones de partículas ultrafinas muy superiores a las que generalmente se observan bajo la influencia de las emisiones de los automóviles.

6.3. METODOLOGÍA

6.3.1. Área de estudio

La ciudad de Huelva tiene una población de unos 149300 habitantes. Se encuentra ubicada en el Suroeste de España (37 ° 15'0 "N, 6 ° 57'0" W, 54 m.s.n.m), en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel (Fig. 3.1). De entre las fuentes de contaminantes presentes en la zona, cabe destacar a las emisiones urbanas (automóviles) y a las emisiones industriales que tienen lugar en los polígonos situados al Sur de la ciudad, Punta del Sebo y Nuevo Puerto (Fig. 3.1). En Punta del Sebo se ubican dos industrias cuyas emisiones cabe destacar: la segunda Fundición de Cobre de Europa, por producción, cuyas emisiones incluyen SO₂, SO₃, H₂SO₄, As, Sb, Pb, Zn y Sn, y una planta de producción de fertilizantes y ácido fosfórico (que emite PO₄³⁻, Ca, Cu, Na, Zn y U). Las chimeneas de estas dos industrias se encuentran a unos 200 metros de distancia una de la otra. En Nuevo Puerto se ubica una refinería de petróleo y un complejo petroquímico (que emiten SO₂, NO_x, NH₃, Ni, V y una gran variedad de hidrocarburos). Los contaminantes emitidos por estas industrias se han descrito en

trabajos precedentes (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007, 2008, 2009; Sánchez-Rodas et al., 2007) y en el Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (<http://eper.ec.europa.eu/eper/>). Estas emisiones industriales alcanzan la ciudad de Huelva durante periodos de viento Sur, que son predominantemente inducidos por la circulación de brisa diurna o bajo determinadas condiciones sinópticas (Adame et al., 2010; Castell et al., 2010).

6.3.2. Datos experimentales

Las concentraciones de contaminantes en fase gas y los niveles y composición del material particulado atmosférico fueron determinados en la estación de fondo urbano denominada Campus Universitario (37°16'13.1", 6°55'30.9" m.s.n.m.). Ésta es una estación de fondo urbano ubicada en el lado Norte de la ciudad de Huelva, que dista a 7 y 14 km de los Polígonos Industriales de Punta del Sebo y Nuevo Puerto, respectivamente. Las vías de circulación más próximas a la estación se encuentran a 500 m al Oeste y 1000 m al Este. Los datos fueron tomados entre Abril de 2008 y Diciembre de 2009.

6.3.2.1. Partículas ultrafinas, black carbon, PM₁₀ y PM_{2.5}

El número de partículas (N) fue monitorizado usando un Contador de Partículas Ultrafinas Condensable (UCPC; TSI, modelo 3776). El instrumento detecta partículas con tamaño superior a 2.5 nanómetros (nm). El equipo fue configurado para tomar un dato cada minuto y operar en modo de alto caudal ($1.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) para minimizar las pérdidas por difusión a lo largo de la línea de muestreo. Debido a que el 80-90% de las partículas presentes en aire ambiente tienen un tamaño inferior a $0.1 \mu\text{m}$, N se considera representativa de la concentración de partículas ultrafinas (Harrison y Jones, 2005). La cobertura de datos fue del 70% durante el periodo de estudio.

La concentración de black carbon se monitorizó mediante un Fotómetro de Absorción Multi-Ángulo (MAAP; ThermoTM, modelo Carusso 5012) al que se le colocó un impactador de PM₁₀ a su entrada. Los datos se registraron con resolución minutal. El

instrumento determina el coeficiente de absorción del aerosol a una longitud de onda de 637 nm. La concentración en masa de BC fue determinada dividiendo el coeficiente de absorción por la “eficiencia de absorción másica”. Se usó un valor de eficiencia de absorción másica de $10.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este valor fue obtenido empíricamente en Huelva. La disponibilidad de datos de BC en este periodo de estudio fue del 90%.

El caudal de aspiración del UCPC y MAAP fue comprobado varias veces al mes mediante un caudalímetro primario de burbuja (Gilibrator TM). Se realizaron calibraciones cuando éstos diferían en más de un 3% de su valor nominal. La precisión del UCPC y MAAP utilizados en este estudio se evaluó en una inter-comparación con instrumentos similares en Abril de 2008. Las diferencias, con respecto a instrumentos similares, de los datos promedios diez-minutales fueron del 0.2% y 7% para el UCPC y MAAP, respectivamente.

Los datos de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ se obtuvieron mediante muestreo en filtro utilizando métodos de referencia de la UE. Las partículas PM_{10} se muestrearon mediante un equipo de referencia de alto volumen, Graseby Andersen ($68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, EN-12341). Las partículas $\text{PM}_{2.5}$ se muestrearon mediante un muestreador de alto volumen MCV-CAV ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, EN-14907). Los muestreos tuvieron una duración de 24 horas (de 00 a 00 GTM). Se realizó un muestreo cada cuatro días en 2008 y cada ocho días en 2009. Se utilizaron filtros de microfibra de cuarzo (MUNKELLTM). Estos filtros se acondicionaron a temperatura y humedad antes de la pesada, previamente y después del muestreo. Se utilizaron también filtros blancos de campo.

La monitorización de concentraciones de PM_{10} se llevó a cabo mediante un equipo de atenuación beta (FAGTM FH-62). Además, se midieron los niveles de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ mediante un contador óptico de partículas (GRIMMTM, modelo 1108). Los datos promedio horarios se convirtieron a equivalentes gravimétricos utilizando los datos de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ obtenidos mediante el método de referencia (muestreo de filtros) y usando el método normalizado de la UE (EC Working Group on Particle Matter Report, 2002).

6.3.2.2. Datos de gases contaminantes, meteorología y tráfico rodado

Las concentraciones de contaminantes en fase gas (SO_2 , NO_x y O_3) se monitorizaron con resolución horaria, utilizando métodos de referencia de las Directivas Europeas de la Calidad del Aire (2008/50/EC). Se usaron datos meteorológicos tomados por la Agencia Estatal de Meteorología en la estación Ronda Este, ubicada a menos de 2 km de distancia de Campus Universitario. La intensidad de tráfico rodado (número de vehículos·hora⁻¹) fue medida por el Servicio de Movilidad y Tráfico del Ayuntamiento de Huelva en las dos vías más próximas a la estación Campus Universitario.

6.3.2.3. Composición química de partículas: muestro en filtro

Las muestras de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ recogidas, durante 24-h de muestro, en los filtros de microfibra de cuarzo se analizaron químicamente mediante diferentes técnicas (ICP-OES, ICP-MS, Cromatografía Iónica y Análisis Elemental). Esto permitió obtener las concentraciones de unos 60 elementos y componentes del material particulado (Querol et al., 2008).

La mitad de cada filtro fue digerida en medio ácido (2.5 ml HNO_3 ; 5 ml HF; 2.5 ml HClO_4). De la digestión ácida, las determinaciones de elementos mayores y traza se realizaron utilizando Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada por Inducción (ICP-MS). Como control se analizó 50 mg de material de referencia NBS 1633b (cenizas volantes) (NIST; Gaithersburg, MD, USA). Para la mayoría de los elementos, la precisión y exactitud promedia fueron inferiores a los errores típicos de análisis (3-10%).

Una fracción soluble de una cuarta parte de cada filtro fue extraída con agua miliQ desionizada a 60 °C y analizada por Cromatografía Iónica para obtener las concentraciones de aniones mayores (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- y NH_4^+). El sulfato se dividió en dos componentes, el sulfato de sal marina (ss-SO_4^-) y el sulfato que no procede de sal marina (nss-SO_4^-) utilizando el ratio Na/SO_4^- en agua de mar (= 0.25). La cuarta parte restante del filtro se utilizó para determinar el contenido de C_{total} con un instrumento LECO SC-144 DR. El contenido de sílice y carbonato se determinó indirectamente por

estequiometría a partir del contenido de Ca, Mg y Al, en base a las ecuaciones experimentales descritas por Querol et al., (2001).

El C_{total} se determinó con un analizador LECO. En un conjunto de 62 muestras de PM_{10} y 59 muestras de $PM_{2.5}$ se realizó el análisis adicional de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) mediante una técnica de Transmitancia Termo Óptica (Birch and Cary, 1996) usando un analizador OC-EC Sunset con el protocolo térmico EUSAAR2. Estos datos de EC se utilizaron para determinar la eficiencia de absorción de la masa de aerosol en comparación con el coeficiente de absorción medido con el MAAP. Luego, las concentraciones medias de black carbon fueron determinadas para cada muestra de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Para la determinación de la carga de BC en $PM_{2.5}$, se utilizó el ratio medio de BC en $PM_{2.5}$ / BC en PM_{10} . Se obtuvo una eficiencia de absorción de $10.31 \pm 0.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un ratio promedio de BC en $PM_{2.5}$ / BC en PM_{10} igual a 0.74 ± 0.025 (ver detalles en el capítulo anterior). Luego, el carbono orgánico para cada muestra de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se determinó como la diferencia entre el TC y BC. Por último, la materia orgánica se calculó multiplicando las concentraciones de OC por 1.8 para tener en cuenta la contribución de otros átomos (Cozic et al., 2008).

Mediante este método se analizaron un total de 136 muestras de PM_{10} y 134 muestras de $PM_{2.5}$ recogidas desde Abril de 2008 a Diciembre de 2009 (Tabla 6.1).

6.3.2.4. Composición química de partículas: muestras recogidas con streaker

Un muestreador “streaker” (PIXE International Corporation) ha sido empleado para la recogida de partículas finas ($< 2.5 \mu\text{m}$ de diámetro aerodinámico) y gruesas ($2.5 - 10 \mu\text{m}$) con resolución horaria (D'Alessandro et al., 2003). La fracción fina se deposita en un filtro Nucleopore® de 0.4 mm de diámetro de poro y la fracción gruesa sobre un filtro Kapton® cubierto de parafina. El muestreo de ambas fracciones es simultáneo en el mismo equipo. El caudal, la velocidad de rotación del filtro, así como el tamaño haz en el análisis, se ajustaron para obtener una resolución horaria de la composición química de PM_{10} y $PM_{2.5-10}$.

Las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5-10}$ tomadas con el streaker han sido analizadas usando la técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) mediante el empleo de un acelerador 3

MV Tandetron en los laboratorios LABEC del INFN de la Universidad de Florencia, Italia. Esta técnica ha sido previamente aplicada al análisis de aerosoles en ambientes industriales (Chiari et al., 2005) y urbanos (Chiari et al., 2006).

El haz de protones con una energía de 3 MeV e intensidad entre 20-30 nA escanea las diferentes bandas correspondientes a cada hora de muestreo. Cada una de ellas es irradiada durante 200 segundos aproximadamente. El espectro resultante fue analizado mediante el software GUPIX (Maxwell et al 1995). Las concentraciones de los elementos se han obtenido mediante una curva de calibración a partir del análisis de una serie de estándares de densidad de área conocida. La incertidumbre fue aproximadamente del 5% debido principalmente a las incertidumbres de los estándares (Chiari et al., 2006). Los límites de detección fueron de $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para elementos de bajo número atómico (Z) y aproximadamente $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para elementos con valores de Z intermedios.

El muestreo mediante streaker se realizó desde el 15 al 22 de Octubre de 2009. Mediante esta técnica PIXE se han determinado las concentraciones horarias de elementos traza (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr y Pb) y mayoritarios (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca) tanto en la fracción fina ($< 2.5 \mu\text{m}$) como en la fracción gruesa ($2.5 - 10 \mu\text{m}$).

6.3.3. Tratamiento de datos

6.3.3.1. Componentes de las partículas ultrafinas

Con el fin de identificar y cuantificar la contribución de las distintas fuentes y procesos que contribuyen a la concentración de partículas ultrafinas, N se dividió en dos componentes, siguiendo la metodología descrita por Rodríguez y Cuevas (2007):

$$N1 = S1 \cdot BC \quad (1)$$

$$N2 = N - N1 \quad (2)$$

donde S1 es la pendiente mínima que se obtiene al analizar la relación N versus BC. Se tomó el valor de S1 observado durante la mañana, cuando predominan las emisiones de los automóviles ($S1 = 6.9 \cdot 10^6 \text{ partículas / ng BC}$). S1 representa el mínimo número de

partículas formadas/emitidas por cada nanogramo de BC emitido por los escapes de los automóviles (Fig. 6.1).

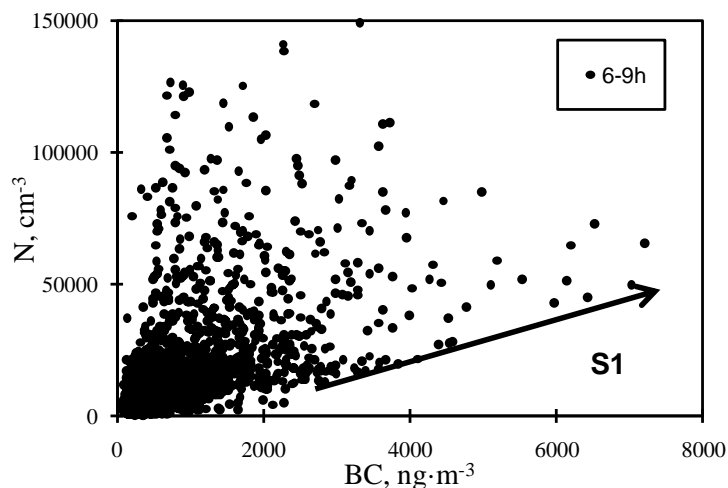


Fig. 6.1. Número de partículas (N) versus concentraciones de black carbon (BC).

N1 representa las emisiones mínimas primarias de los escapes de los vehículos y está constituida por la moda “soot” descrita previamente (carbono elemental, material carbonoso, trazas de metales, etc.) y determinados componentes que nucleon y condensan inmediatamente tras la emisión (por ejemplo, sulfato, hidrocarburos condensados y aceite quemado). Las partículas que contribuyen a N2 son aquellas formadas por procesos de conversión de gas a nuevas partículas que pueden ocurrir en varios contextos: durante la dilución y enfriamiento de los gases precursores emitidos por el escape de los vehículos, durante procesos foto-químicos en el aire ambiente o en penachos de precursores en fase gas. Los detalles de este método fueron descritos por Rodríguez y Cuevas (2007). Además, Reche et al. (2011) lo aplicaron a un conjunto de 7 estaciones urbanas de ciudades europeas.

6.3.3.2. Contribución de fuentes

Las fuentes que contribuyen a la concentración de partículas se identificaron mediante un Análisis de Componentes Principales (ACP), seguido de rotación varimax. Debido a

que los resultados del ACP dependen del conjunto de datos analizados, se probaron diversas combinaciones de variables. La contribución de cada fuente se cuantificó mediante Análisis de Regresión Multi-Lineal (Thurston y Spengler, 1985). Las fuentes que contribuyen a las partículas ultrafinas se identificaron usando datos de el número de partículas y la composición química de $PM_{2.5}$ (Pey et al., 2009). Se analizaron los niveles y composición de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y $PM_{2.5-10}$. Los eventos saharianos fueron excluidos de la base de datos a fin de evitar la influencia de fuentes externas de sulfato que puedan lugar a bajos valores de N y que no están asociados a emisiones del área de estudio (Rodríguez et al., 2011).

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1. Composición química de partículas

La Tabla 6.1 muestra la composición química media de PM_{10} y $PM_{2.5}$, desde Abril de 2008 a Diciembre de 2009, en la estación de fondo urbano de Huelva. Se ha obtenido un valor medio de $32.7 \pm 13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para PM_{10} y $19.3 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para $PM_{2.5}$. Los componentes que más contribuyeron al $PM_{2.5}$ son los compuestos inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato y amonio) y la materia orgánica, que representaron el 23% y 30% de $PM_{2.5}$, respectivamente. La carga de sulfato es importante, representando el 14% de $PM_{2.5}$. Debido a que este compuesto se encuentra mayoritariamente en la fracción $< 2.5 \mu\text{m}$, sus concentraciones absolutas en PM_{10} y $PM_{2.5}$ son similares. Como era de esperar, materia mineral y sal marina se encuentran, en su mayoría, en la fracción gruesa $2.5 - 10 \mu\text{m}$. La contribución media de los componentes mayoritarios (sulfato, nitrato, amonio, carbono, materia mineral y sal marina) del PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Huelva (Tabla 6.1) es similar a la que se observa en otras ciudades de España (Querol et al., 2004a, 2008). Sin embargo, las concentraciones medias de determinados metales traza tóxicos (Pb, Ni, As, Cd y Hg) en Huelva son altas (Tabla 6.1). La característica más importante de la composición de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Huelva es su alto contenido en As, Cu, Zn, Se y Bi, cuyas concentraciones son entre 3 y 5 veces mayores que las registran en otras ciudades europeas (Querol et al., 2004b, 2008; Rodríguez et al., 2007). De

hecho, la concentración media de As ($6.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) durante el periodo de estudio fue ligeramente superior al valor anual objetivo que establecen las Directivas Europeas de Calidad del Aire ($6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en PM_{10} ; 2004/107/EC).

Tabla 6.1. Composición química media de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en Huelva entre Abril 2008 y Diciembre 2009. NM: número de muestras.

NM	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$		$\text{PM}_{2.5-10}$	
	136		134		134	
	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%
PM	32.7		19.3		13.4	
OM	5.8	18	5.8	30	0.0	0
BC	0.8	2	0.6	3	0.2	2
nss- SO_4^{2-}	3.0	9	2.7	14	0.3	2
NO_3^-	2.6	8	1.0	5	1.6	12
NH_4^+	0.8	3	0.8	4	0.0	0
Na	1.3	4	0.5	3	0.8	6
Cl^-	1.2	4	0.2	1	1.0	7
ss- SO_4^{2-}	0.3	1	0.1	1	0.2	1
$\text{CO}_3^{=}$	2.2	7	0.8	4	1.5	11
SiO_2	4.6	14	1.3	6	3.3	25
Al_2O_3	1.5	5	0.4	2	1.1	8
Ca	1.0	3	0.4	2	0.7	5
K	0.4	1	0.2	1	0.2	1
Mg	0.3	1	0.1	0	0.2	1
Fe	0.6	2	0.2	1	0.4	3
PO_4^{3-}	0.2	1	0.1	0	0.1	1
	$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	‰	$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	‰	$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	‰
Ti	46.5	1.4	17.8	0.9	28.7	2.1
V	5.3	0.2	3.4	0.2	1.9	0.1
Cr	2.3	0.1	1.6	0.1	0.7	0.1
Mn	9.6	0.3	4.0	0.2	5.6	0.4
Co	0.3	<0.1	0.2	<0.1	0.1	<0.1
Ni	3.7	0.1	2.3	0.1	1.4	0.1
Cu	45.3	1.4	31.2	1.6	14.1	1.1
Zn	47.4	1.4	37.3	1.9	10.1	0.8
As	6.2	0.2	5.1	0.3	1.1	0.1
Se	2.1	0.1	1.7	0.1	0.4	<0.1
Rb	1.2	<0.1	0.4	<0.1	0.8	0.1
Sr	6.2	0.2	1.3	0.1	4.9	0.4
Mo	12.2	0.4	0.7	<0.1	11.5	0.9
Cd	0.7	<0.1	0.6	<0.1	0.1	<0.1
Sn	2.6	0.1	1.5	0.1	1.1	0.1
Sb	1.6	<0.1	0.8	<0.1	0.8	0.1
Ba	31.9	1.0	19.7	1.0	12.2	0.9
Pb	14.4	0.4	10.8	0.6	3.6	0.3
Bi	0.9	<0.1	0.8	<0.1	0.1	<0.1
	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%
PM	32.7		19.3		13.4	
Σ química	26.9	82.1	15.2	78.5	11.7	87.3
CIS	6.4	19.6	4.5	23.4	1.9	14.2
OM	5.8	17.8	5.8	30.0	0.0	0.2
BC	0.8	2.5	0.6	3.1	0.2	1.5
Polvo mineral	10.8	32.9	3.3	17.0	7.5	55.9
Marino	2.9	8.7	0.9	4.4	2.0	15.0

6.4.2. Influencia de las emisiones industriales en la composición y evolución diaria de partículas

La Figura 6.2 muestra los valores medios horarios de el número de partículas (N), sus componentes N1 y N2, las concentraciones de BC y contaminantes en fase gases, la intensidad de tráfico, la intensidad de tráfico / velocidad del viento y de algunos parámetros meteorológicos. En el análisis, se han segregado los días laborables (lunes a viernes) de los fines de semana. La influencia de las emisiones de los automóviles y de la industria en N tiende a ocurrir en diferentes horas del día. El rápido aumento en la intensidad de tráfico rodado por la mañana, da lugar a un abrupto aumento en las concentraciones de N, BC y NO_x, causado por las emisiones de los automóviles. La mejora en las condiciones de dilución y en la renovación de la masa de aire debido al desarrollo de la brisa marina después de las 09:00 GTM, da lugar a una disminución de la concentración de estos contaminantes ligados a las emisiones de los automóviles. Obsérvese que no se produce disminución en la intensidad de tráfico. El hecho que la evolución semanal de el ratio “intensidad de tráfico / velocidad del viento” y las concentraciones de BC y NO_x muestren un importante grado de correlación, indica que las variaciones en las concentraciones de estos contaminantes están moduladas por las emisiones frescas de los automóviles y las condiciones de dilución / ventilación (Fig. 6.2A).

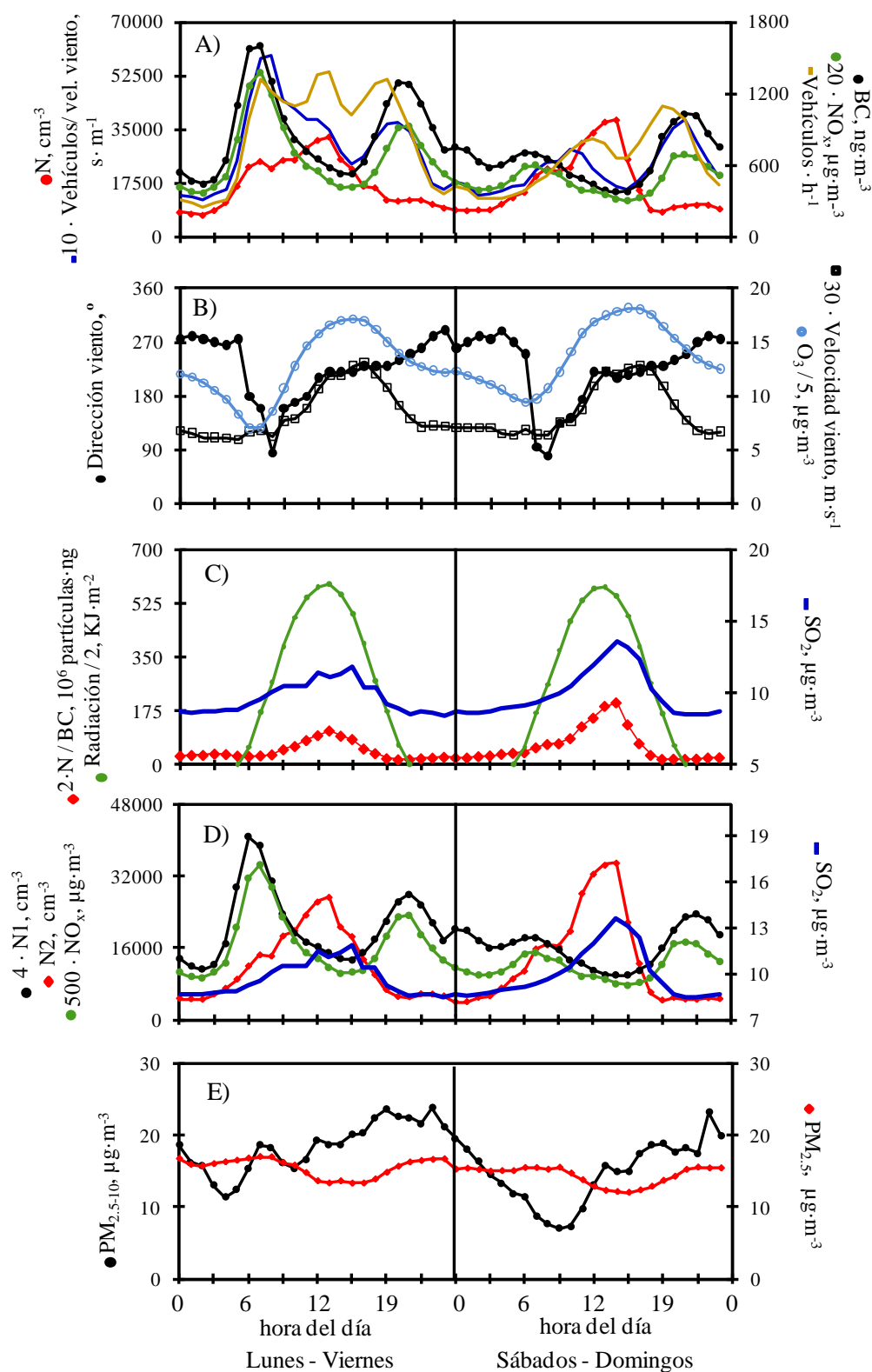


Fig. 6.2. Valores medios horarios de partículas (N, N1 y N2), concentraciones de BC y de gases contaminantes (NO_x y SO_2), y de intensidad de tráfico rodado, ratio intensidad de tráfico rodado (número de vehículos /hora) / velocidad del viento, ratio N/BC y radiación solar, concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{2.5-10}$ para los días de 2trabajo, Sábados y Domingos durante 2008-2009.

El aumento en las concentraciones de SO₂ que se observa durante el periodo central del día está asociado con la circulación de brisa (mar a tierra) que tiene generalmente lugar entre 09:00 y las 17:00 GMT (Fig. 6.2B, 6.2C). Este flujo de mar a tierra da lugar al transporte hacia el interior de los penachos emitidos en los Polígonos Industriales ubicados al Sur de Huelva (Fig. 3.1). Se observa una buena correlación entre la evolución diaria del SO₂, la velocidad del viento y la radiación solar. El aumento en el cociente N/BC y en las concentraciones de N₂ observadas durante el periodo de brisa, son atribuidas a la formación de partículas ultrafinas en los penachos de SO₂. En el capítulo anterior se puso de manifiesto que existe una fuerte relación estadística entre el N₂ y SO₂, y entre N₁ y NO_x, de tal manera que N₂ tiende a mostrar valores altos durante las fumigaciones de los penachos industriales, mientras que N₁ muestra altos valores vinculados a las emisiones de escape de los vehículos. Stanier et al. (2004) y Cheung et al. (2011) observaron que las altas concentraciones del número de partículas observadas durante fumigaciones de penachos de SO₂ se debían principalmente a concentraciones muy elevadas de partículas de nucleación (< 20 nm) vinculadas a la formación de gotas de ácido sulfúrico / sulfato. Durante el periodo de altas concentraciones matinales de NO_x (cuando las partículas ultrafinas están ligadas a las emisiones de los vehículos), N mostró un valor promedio de $23000 \pm 24391 \text{ cm}^{-3}$, siendo la contribución de N₂ a N de un 53%. Durante el mediodía – tarde, cuando el SO₂ es máximo debido al impacto de los penachos industriales, N mostró un valor promedio de $29000 \pm 24399 \text{ cm}^{-3}$, y N₂ representó un 70% de N.

La Figura 6.3 muestra la evolución media diaria (de los valores horarios) de N, SO₂ y NO_x y de la composición elemental de PM_{2.5} observada durante los días laborables (Lunes - Viernes) y fines de semana (Sábado - Domingo) durante la campaña realizada con el muestreador streaker (15 - 22 Octubre de 2009). Se observan dos tipos de episodios de partículas ultrafinas:

- Emisiones frescas de automóviles. Se registran durante la mañana de los días laborables y están asociadas con altas concentraciones de elementos típicamente asociados al desgaste del firme de rodadura (Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Ti y Mn; Amato et al., 2009).

- Penachos industriales frescos. Estos eventos están asociados a la presencia de metales traza (As, Cu, Zn, Se, Pb y P) en altas concentraciones durante la parte central del día (10:00 – 17:00 GMT) debido al transporte de los penachos industriales hacia el interior, tanto en días laborables como durante fines de semana.

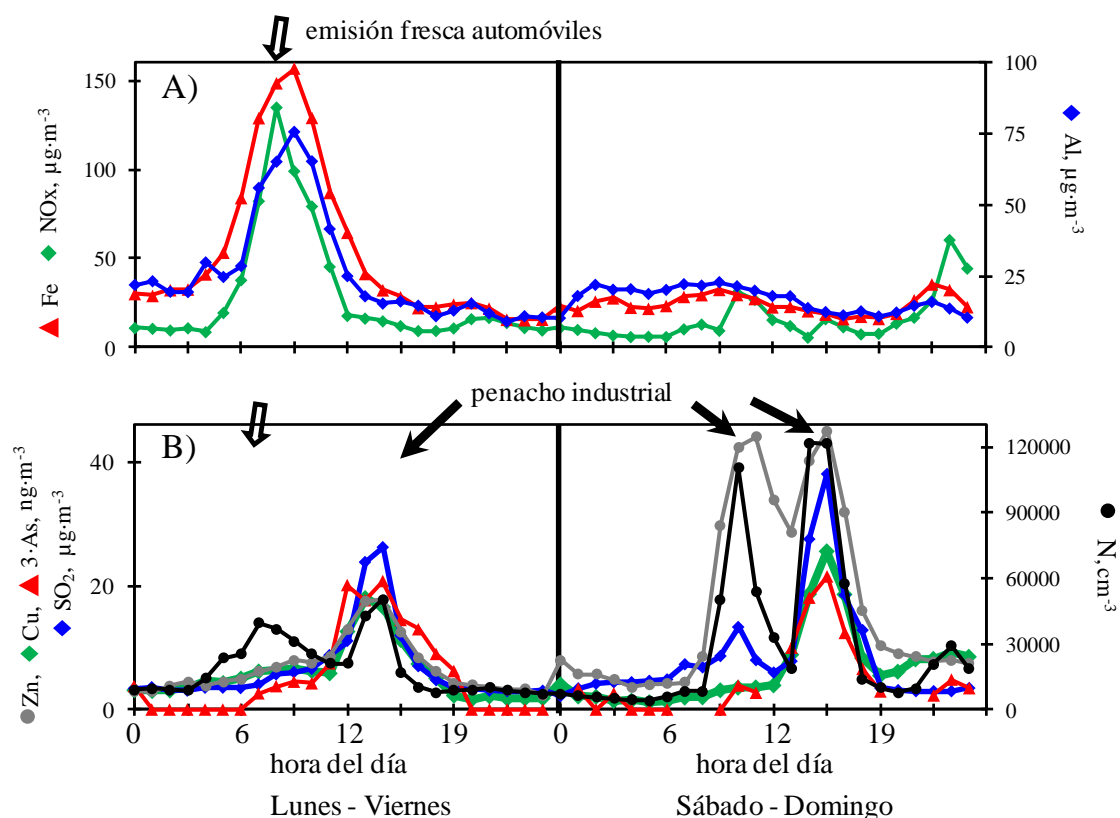


Fig. 6.3. Evolución diaria (valores horarios) del número de partícula (N), contaminantes gaseosos (NO_x y SO₂) y Fe, Al, Zn, Cu y As en PM_{2.5} durante los días laborables (Lunes – Viernes) y fines de semana (Sábado – Domingo) durante la campaña con el muestreador streaker.

Las altas concentraciones de partículas ultrafinas (N) y metales traza registradas durante las fumigaciones de penachos industriales se pueden ver claramente en la Figura 6.4A. Durante la campaña de muestreo con el streaker, tuvieron lugar varios episodios en los que se registraron altas concentraciones de partículas ultrafinas y As, llegando a registrarse hasta 100000 cm⁻³ y 18 ng·m⁻³, respectivamente. Durante estos episodios, se registraron simultáneamente, altas concentraciones de As y P. Esto es atribuido al hecho

que las chimeneas de la Fundición de Cobre y de la industria de fertilizantes están muy próximas entre si, a unos 200 metros (Fig. 3.1), motivo por que los penachos viajan muy próximos e incluso se pueden llegar a mezclar.

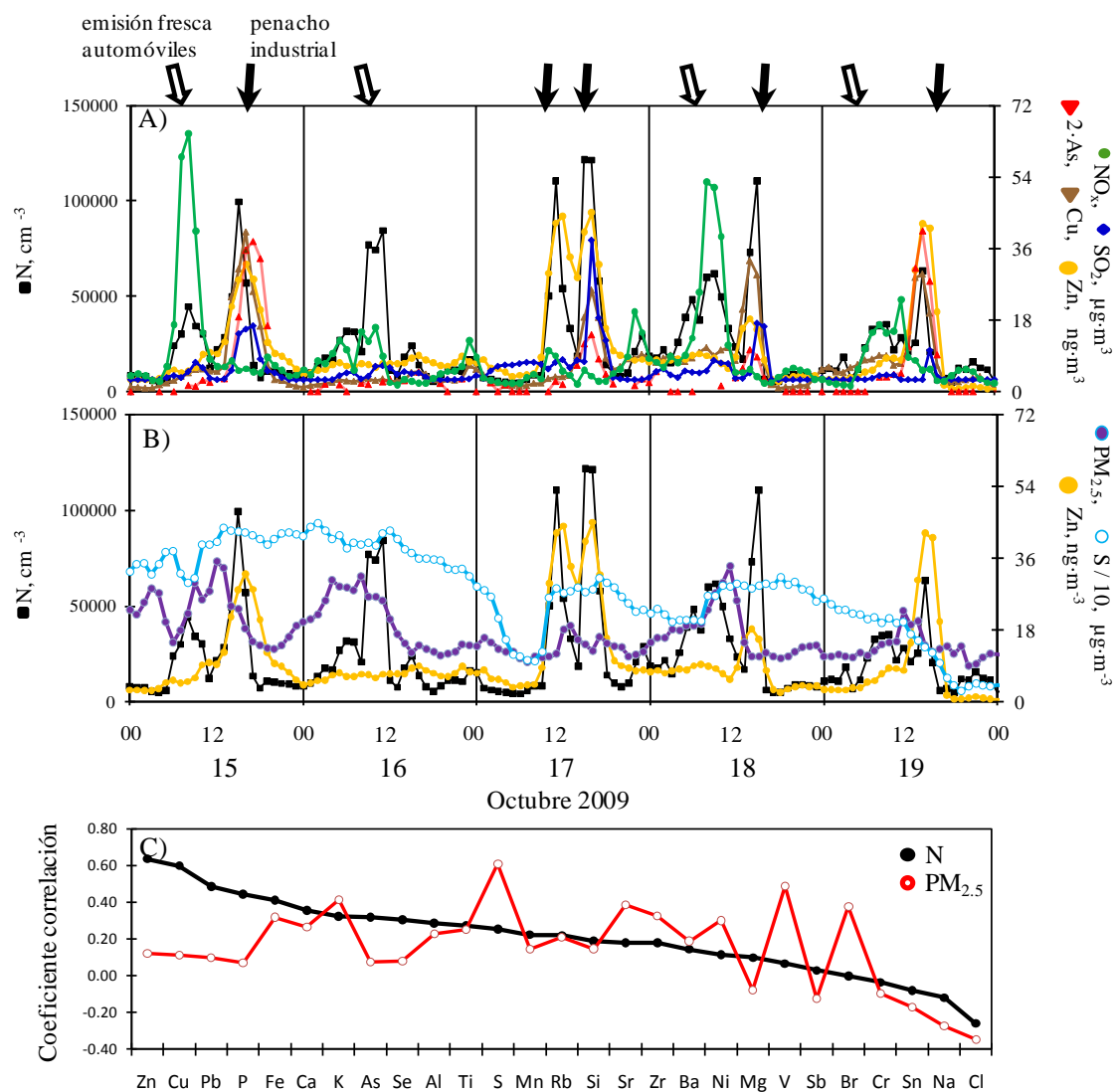


Fig. 6.4. A-B) Valores medios horarios del número de partícula (N), SO₂, NO_x y algunos metales traza (As, Cu y Zn) y azufre en PM_{2.5}. **C)** Coeficiente de correlación entre N y todos los elementos analizados en PM_{2.5}. Todos los datos tienen resolución horaria.

La Figura 6.4B muestra la evolución horaria de S (en $\text{PM}_{2.5}$) y de la masa total de $\text{PM}_{2.5}$, a fin de que sea comparada con la evolución de las partículas ultrafinas (N) y el Zn (en $\text{PM}_{2.5}$). Se observa claramente que las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ y S no detectan correctamente las fumigaciones de los penachos industriales. Sólo se observa un aumento en las concentraciones de S en las fumigaciones producidas el 17 de Octubre. Además, se observan altas concentraciones de S y $\text{PM}_{2.5}$ durante el periodo en el que no hay fumigaciones o emisiones frescas, por ejemplo, el 16 de Octubre por la noche. Esto indica que las concentraciones de S y $\text{PM}_{2.5}$ están relacionadas con las emisiones no frescas, es decir, se trata de partículas envejecidas cuya distribución de tamaño debe maximizar en la moda de acumulación ($0.1 - 1 \mu\text{m}$). Por el contrario, las altas concentraciones de N y SO_2 observadas durante fumigaciones son atribuidas a la presencia de partículas frescas de ácido sulfúrico o sulfato ultrafino en los penachos industriales (Fig. 6.4A). La concentración en masa ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) de este ácido sulfúrico / sulfato ultrafino es tan baja que no da lugar a aumentos significativos en la concentración total del S presente en $\text{PM}_{2.5}$ (Fig. 6.4B). Un comportamiento similar fue identificado en Milán (Italia) y Barcelona (España) por Rodríguez et al (2007), quienes observaron que concentraciones altas de $\text{PM}_{2.5}$ se asociaban con el crecimiento de partículas debido a la condensación de nitrato-amónico y sulfato-amónico en aire envejecido, mientras que las emisiones frescas (de los automóviles) daban lugar a incrementos más importantes en las concentraciones de partículas ultrafinas que en las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$. Los datos tomados en Huelva, muestran que durante el periodo de la campaña de streaker (15 – 20 Octubre 2009), el S, V, Ni, Cr y Br no presentaron un patrón diario, y que concentraciones elevadas de estos elementos se registraban tan solo durante determinados eventos que parecen estar asociados a la presencia de aire envejecido.

En la Figura 6.4C se observa cómo N muestra una alta correlación con los elementos vinculados a las emisiones frescas de la Fundición de Cobre (por ejemplo, Zn, Cu y Pb, r : 0.48 – 0.64) y de la planta de fertilizantes basadas en ácido fosfórico (por ejemplo, P, r = 0.44). Por el contrario, $\text{PM}_{2.5}$ muestra una alta correlación con los compuestos ligados a las emisiones envejecidas de la refinería de petróleo (S, V y Ni; r : 0.4 - 0.6) y al desgaste del firme de rodadura (Fe, Ca, K, Al y Sr; r : 0.3 - 0.4).

6.4.3. Episodios de partículas ultrafinas

Se realizó una clasificación de los eventos de partículas ultrafinas. Esto se hizo mediante la identificación de los contaminantes que tienden a aumentar simultáneamente con el número de partículas N. Aunque se trata de una clasificación semi-subjetiva, permite identificar los escenarios más frecuentes en los que ocurren los eventos de partículas ultrafinas. Se consideraron ocho tipos de eventos, en los que N experimentaba aumentos simultáneos con NO_x, SO₂, BC y/o radiación solar (Tabla 6.2). En el análisis se incluye la hora a la que más frecuente tuvieron lugar dichos episodios, así como las concentraciones medias de los parámetros medidos. Los resultados generales muestran que:

- Alrededor del 29% de los aumentos en las concentraciones horarias de partículas ultrafinas tienen lugar por la mañana (08:00 GMT) y coinciden con el aumento de las concentraciones de NO_x y BC. Estos eventos de tipo 1 se atribuyen a las emisiones de los vehículos.
- Alrededor del 31% de los aumentos en N son simultáneos con aumentos en las concentraciones de SO₂ (tipo 2, 4, 6 y 8). La mayoría de estos eventos ocurren entre las 13:00 y las 14:00 GMT, cuando los penachos industriales suelen alcanzar la estación de muestreo Campus Universitario. En la mayoría de estos eventos (el 21% de todos los aumentos de N), NO_x es el único contaminante que experimenta un aumento simultáneo con SO₂ y N (tipo 6, Fig. 6.5B).
- En alrededor del 20% de los eventos, no se observa aumento en ninguno de los contaminantes gaseosos medidos. Estos eventos tipo 3 (Fig. 6.5A) se producen en su mayoría durante las horas centrales del día, cuando se observan aumentos simultáneos en N y en la radiación solar.

Tabla 6.2. Clasificación de eventos de partículas ultrafinas. Tipo, característica, frecuencia, hora de ocurrencia más frecuente (GMT), y concentraciones de los contaminantes considerados.

Tipo de eventos	Pico de N correlacionado con	F	hora	N	N1	N2	NO _x	SO ₂	BC	O ₃
				cm ⁻³	%	%	µg·m ⁻³	µg·m ⁻³	ng·m ⁻³	µg·m ⁻³
NO_x implicado		36%								
Tipo-1	NO _x y BC	29%	8:00	22352	37	63	52	8	1351	50
Tipo-5	NO _x	7%	13:00	45989	7	93	33	8	497	74
SO₂ implicado		31%								
Tipo-2	SO ₂ , BC y NO _x	5%	13:00	33828	16	84	30	20	807	81
Tipo-4	SO ₂	4%	14:00	71989	6	94	20	25	622	82
Tipo-6	SO ₂ y NO _x	21%	13:30	80891	5	95	32	28	608	98
Tipo-8	SO ₂ y BC	1%	11:00	23466	14	86	6	12	472	75
sólo BC implicado		14%								
Tipo-7	BC	14%	11:00	18080	20	80	18	7	603	69
no contaminantes primarios		20%								
Tipo-3	sólo radiación solar	20%	12:00	36994	9	91	20	9	505	76

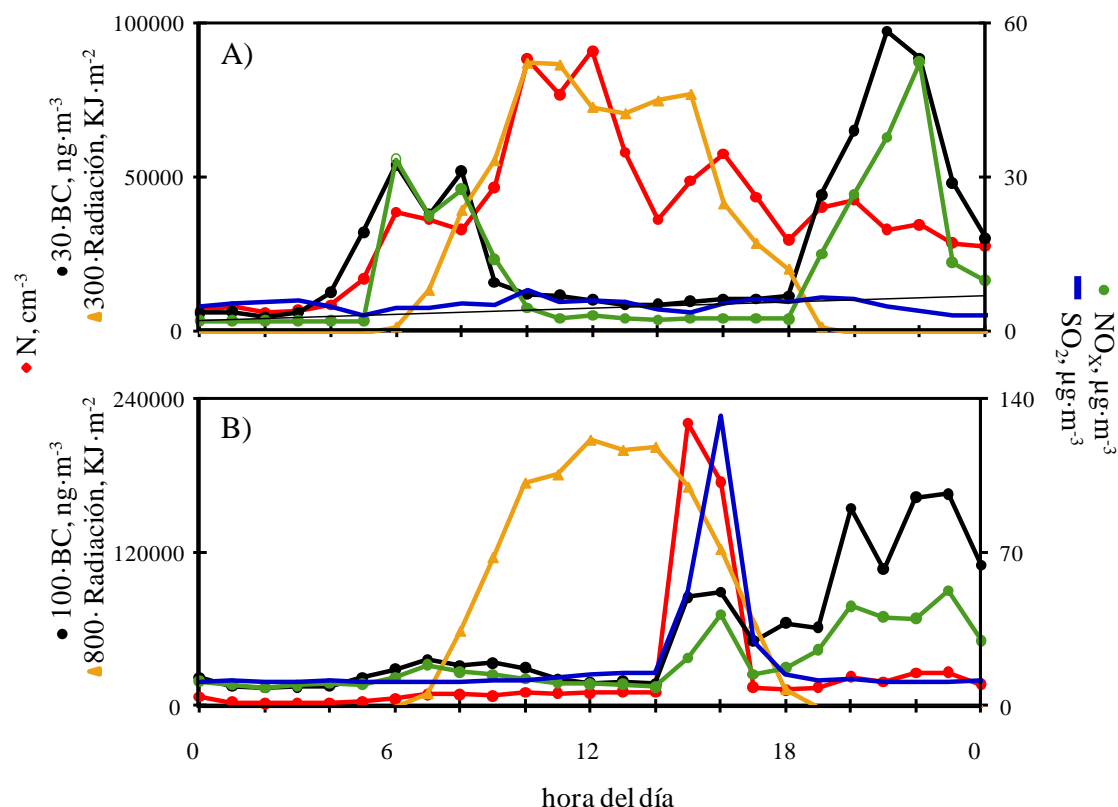


Fig. 6.5. A) Ejemplo de evento tipo 3. B) Ejemplo de evento tipo 6.

La Figuras 6.6A y 6.6B muestran las concentraciones medias de N versus SO_2 y O_3 registradas en todos los eventos (datos incluidos en la Tabla 6.2). Se puede observar cómo el número de partículas tiende a aumentar con las concentraciones de SO_2 y O_3 . De hecho, las concentraciones más altas de N se registraron durante los eventos tipo 6 ($N = 80891 \text{ cm}^{-3}$), los cuales están asociados con las concentraciones más altas de SO_2 ($28 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y O_3 ($98 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Este resultado sugiere una participación importante de procesos foto-químicos en la conversión de SO_2 a partículas ultrafinas en los penachos industriales, durante el proceso de transporte tierra adentro. En la Figura 6.6D se observa cómo la contribución de N_2 a N aumenta con las concentraciones de O_3 . La contribución de N_1 a N sólo es importante durante los eventos de tipo 1 (emisiones primarias de los vehículos), cuando alcanza un 37% (Tabla 6.2). La contribución de las partículas N_2 a N también es alta durante los eventos de tipo 3 y 5, los cuales están asociados con concentraciones bajas de SO_2 ($8 - 9 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La relación entre N_2 y O_3 durante estos eventos (que mantiene una tendencia lineal similar a la observada en el

resto de episodios; Fig. 6.6 B - D) sugiere una implicación de procesos foto-químicos. El hecho que no se observen aumentos en las concentraciones de SO_2 en estos casos puede deberse a que este gas haya sido consumido por la conversión a sulfato, o a la participación de otras especies, por ejemplo, especies orgánicas (Zhang et al., 2004b; Kulmala et al., 2007; Laaksonen et al., 2008; Metzger et al., 2010; Sipilä et al., 2010; Hamed et al., 2010).

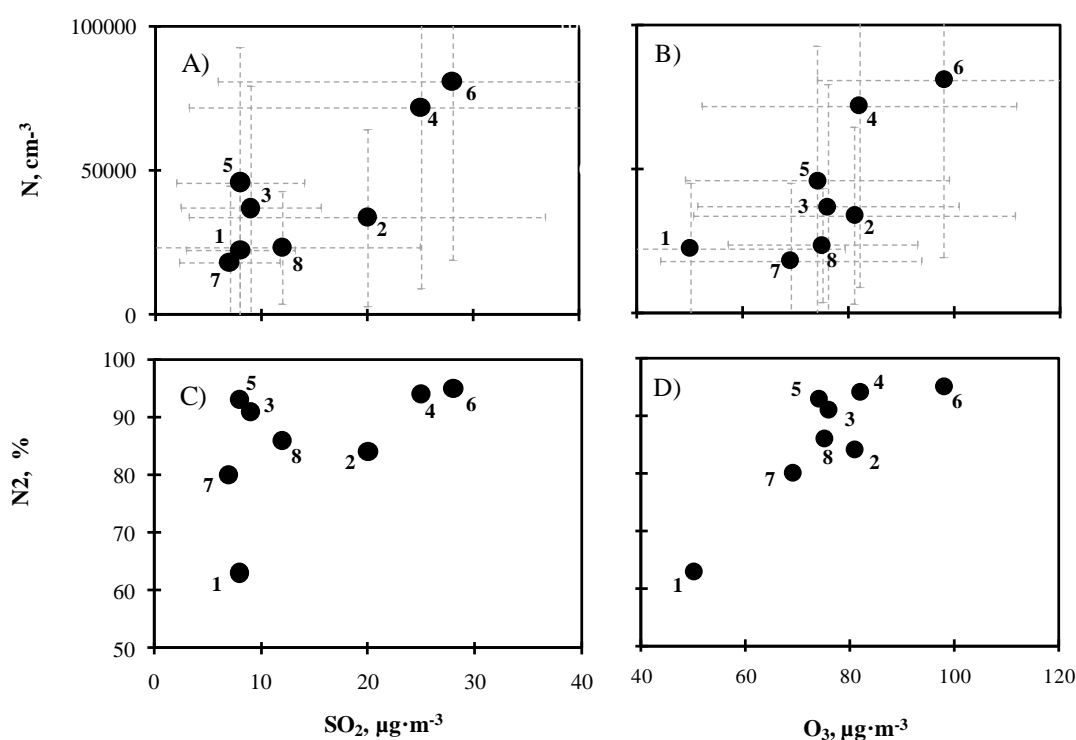


Fig. 6.6. Gráfico de dispersión del número de partículas N (A y B) y N2 (C y D) en comparación con las concentraciones de SO_2 y O_3 . El número cercano a cada punto indica el tipo de evento descrito en la Tabla 6.2. A y B) Las líneas punteadas indican \pm desviación estándar.

6.4.4. Partículas ultrafinas y finas: contribución de fuentes.

Las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas ultrafinas fueron identificadas mediante un Análisis de Componentes Principales (ACP) seguido de una rotación varimax. Para ello, se usaron los datos de composición química de $\text{PM}_{2.5}$ (promedios diarios) y el valor promedio de N durante cada muestreo. Se ensayaron diferentes

combinaciones de variables (por ejemplo, N y la composición de PM_{2.5}, N1, N2 y la composición de PM_{2.5}, incluyendo gases traza y/o parámetros meteorológicos). En todos los análisis se observaron, persistentemente, dos componentes principales (CPs), uno asociado a las emisiones de los automóviles y otro a las emisiones industriales. La Tabla 6.3 muestra el resultado de un ACP, donde se observaron tres componentes principales (CPs):

- CP-1 muestra una alta asociación con especies vinculadas a las emisiones industriales de la Fundición de Cobre (nss-SO₄⁻, As, Sb, Pb, Zn y Sn), planta de fertilizantes-ácido fosfórico (nss-SO₄⁻, P y NH₄⁺) y, en menor medida, la refinería de petróleo (nss-SO₄⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, V y Ni). La presencia de N2 en este CP se atribuye a la formación de partículas ultrafinas de sulfato en los penachos, cuando éstos son transportados tierra adentro por la brisa. La asociación de N2 en este factor corrobora los resultados descritos anteriormente obtenidos con el streaker, que mostraron altas concentraciones de N y metales traza durante las fumigaciones de los penachos industriales de SO₂ (Fig. 6.3B y 6.4A).
- CP-2 está asociado a las emisiones de los escapes de los automóviles (materia orgánica y N1) y al desgaste del firme de rodadura (Al, Ca, Fe, Ti, Mn y K). La asociación de N1 a este CP se debe a las emisiones de los escapes de los automóviles. Los componentes del polvo de rodadura correlacionan con este factor debido a la sincronidad de dichas emisiones (Fig. 6.3A), sin embargo la contribución del polvo de rodadura a la concentración de partículas ultrafinas se considera despreciable. La presencia de N1 en este CP está en concordancia con los ciclos semanales descritos anteriormente de NO_x y partículas N1, que mostraron altos valores durante las horas punta de los días laborables (Fig. 6.2).
- CP-3 muestra alta carga para los componentes típicos de la sal marina (Cl, Na y Mg). Como es de esperar, ninguno de los componentes del número de partículas, N1 o N2, se asocia con este factor.

Tabla 6.3. Carga factorial del Análisis de Componentes Principales (seguido de rotación varimax) obtenido con los datos diarios de la composición química de PM_{2.5} y los componentes N1 y N2 del número de partículas.

	CP-1	CP-2	CP-3
	industrial	vehículos	sal marina
MO	0.37	0.57	-0.10
N1	0.52	0.59	-0.10
N2	0.57	0.26	-0.06
nss-SO ₄ ²⁻	0.84	-0.02	-0.14
NO ₃ ⁻	0.51	0.26	-0.14
NH ₄ ⁺	0.87	0.05	-0.29
Na	-0.08	-0.06	0.86
Cl ⁻	0.15	-0.03	0.81
Mg	-0.13	0.33	0.83
Al	0.13	0.76	-0.21
Ca	-0.07	0.89	0.14
Fe	0.14	0.95	0.05
Ti	0.14	0.46	0.25
Mn	0.26	0.83	0.12
K	0.29	0.71	0.13
P	0.67	0.10	0.10
As	0.83	0.26	0.16
Pb	0.86	0.21	0.28
Cd	0.88	0.18	0.32
V	0.82	0.25	-0.09
Ni	0.74	0.29	0.02
Zn	0.61	0.11	0.31
Cu	0.44	0.13	-0.05
Bi	0.81	0.07	0.39
Mo	0.53	-0.01	0.21
Sn	0.71	0.44	0.20
Sb	0.41	0.30	-0.29
% Var	39.20	12.00	11.70

Contribución media a N (16536 cm⁻³)

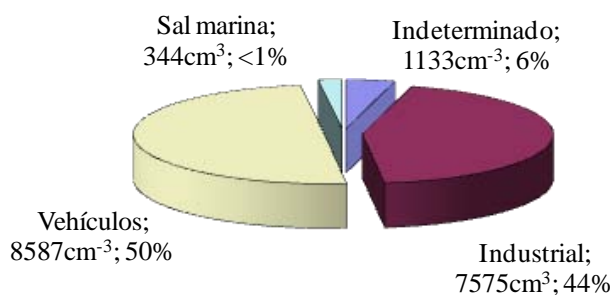


Fig. 6.7. Contribución a N (% y cm⁻³) de los diferentes factores identificados por el Análisis de Componentes Principales.

Tan solo dos de las fuentes identificadas contribuyeron significativamente al número de partículas N: el tráfico rodado representó el $50 \pm 9\%$, mientras que las emisiones industriales representaron el $44 \pm 7\%$ de N (Fig. 6.7). La contribución de la sal marina fue insignificante ($< 1\%$), mientras que la fracción indeterminada (diferencia entre la medida de N y la suma de las fuentes identificadas) representó el 6% (Fig. 6.7). La contribución de estas dos fuentes a la concentración de partículas ultrafinas en el aire ambiente es de la misma magnitud: la contribución media diaria de cada una de estas fuentes a la concentración del número de partículas exhibe valores dentro del rango $10000 - 30000 \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 6.8).

La contribución de las emisiones industriales a N se encuentra con frecuencia en el intervalo $20000 - 30000 \text{ cm}^{-3}$, estando estos episodios frecuentemente asociados a altas concentraciones de As en el rango de $10 - 25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Figura 6.8B). En la Figura 6.9 se muestran los valores medios diarios del número de partículas N, clasificados de mayor a menor concentración (percentil 100 a 1), y la contribución de las fuentes identificadas. Los episodios en los que N toma valores $> 25500 \text{ cm}^{-3}$ (percentil 70) son principalmente inducidos por emisiones industriales, mientras que para valores de $N < 14700 \text{ cm}^{-3}$ (percentil 50) la contribución de las emisiones de los vehículos es más importante. Para valores de N dentro del rango 50000 a 25500 cm^{-3} (percentil 100 - 70), las emisiones industriales y de los automóviles representaron el 49% y el 30%, respectivamente. Para los valores diarios de N dentro del rango $14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$ (percentil 50 a 1), las emisiones de los automóviles representaron el 60% de N, siendo sólo el 30% de N vinculado a la industria. La Figura 6.9B muestra las concentraciones de As, Cd, P y Pb asociadas a cada valor de N. Para valores de N superiores al percentil 70, se observa un drástico aumento en las concentraciones de estos elementos, los cuales están ligados a la Fundición de Cobre y a la planta de producción de fertilizantes. Los elementos y compuestos ligados a las emisiones de los escapes de los automóviles (BC) y al desgaste del firme de rodadura aumentan progresivamente (Fig. 6.9C).

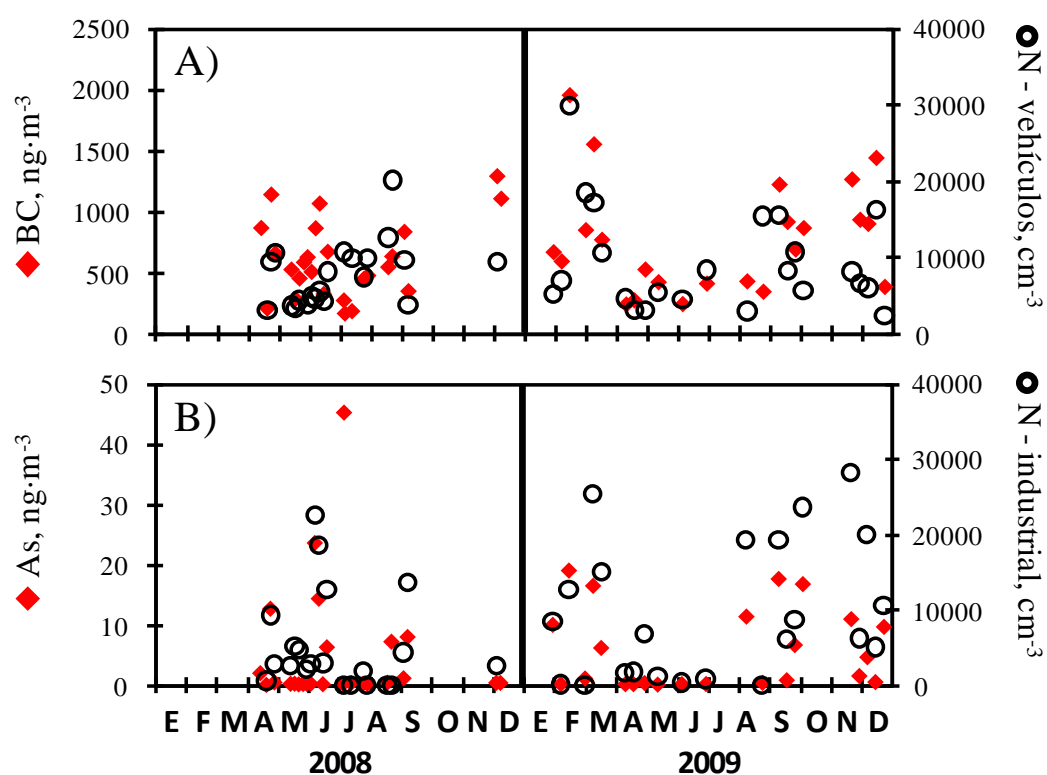


Fig. 6.8. Valores medios diarios de BC, As y del número de partículas N unidos a las emisiones de los gases de escape de los vehículos y a las emisiones industriales.

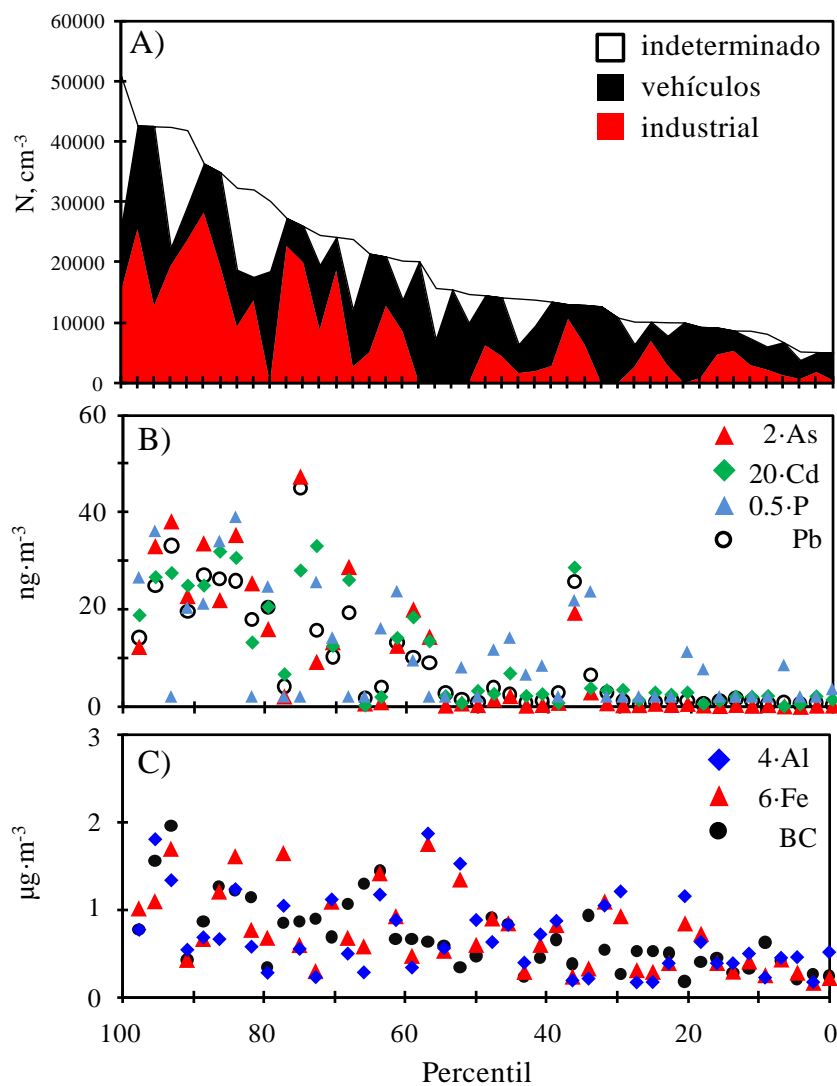


Fig. 6.9. A) Valores medios diarios de N clasificados de mayor a menor valor destacando las contribuciones de la industria, de los vehículos y la fracción indeterminada. Las concentraciones de As, Cd, P, Pb, Al, Fe y BC se representaron en B y C.

El ACP no ha permitido identificar la potencial contribución a la concentración de partículas ultrafinas debido a los procesos de formación de nuevas partículas en el aire ambiente. Esto puede deberse a que no se han usado datos de ningún trazador de dichos procesos, pues suelen ocurrir en condiciones de bajas concentraciones de contaminantes gaseosos primarios (por ejemplo, NO_x y SO_2 ; Rodríguez et al., 2005, 2009; Hamed et al., 2007). Las características de los eventos tipo 3 que identificamos en el análisis de series temporales, sugieren que estos eventos se producen en nuestra área de estudio. Estos episodios podrían representar la varianza no explicada en el ACP ($\sim 37\%$) y la fracción indeterminada en la contribución de fuentes (4%; Fig. 6.7). Pey et al. (2009) identificaron que la nucleación inducida por procesos foto-químicos inducía eventos de nueva formación de partículas en Barcelona, y concluyó que estos episodios contribuían con un 3% del número de partículas > 10 nm y el 23% de partículas entre 10-20 nm.

6.5. PARTÍCULAS ULTRAFINAS: HUELVA vs OTRAS CIUDADES EUROPEAS

La Figura 6.10 muestra la concentración de partículas ultrafinas y de BC en varias ciudades europeas. Los datos de esta figura han sido tomados de un estudio comparativo realizado por Reche et al. (2011), al cual contribuyó el presente estudio aportando los datos de Huelva. El objetivo del análisis que se hace en esta sección es el de poner de manifiesto el gran impacto que las emisiones industriales tiene en la concentración de partículas ultrafinas y en la calidad del aire en Huelva. La peculiaridad de Huelva queda patente en el comportamiento de las partículas ultrafinas. En casi todas las ciudades incluidas en el estudio, las partículas ultrafinas tienden a presentar un máximo matinal (06:00 -08:00 h) causado por las emisiones de los automóviles. Sin embargo en Huelva, el máximo se registra durante las horas centrales del periodo diurno, debido a los procesos de conversión de gas a nuevas partículas ultrafinas en los penachos industriales transportados tierra adentro por la brisa. Este proceso da lugar a concentraciones de partículas ultrafinas y a ratios N/BC muy elevados. Es importante observar que, por el contrario, las concentraciones de BC en Huelva son más bajas que en el resto de ciudades incluidas en el estudio.

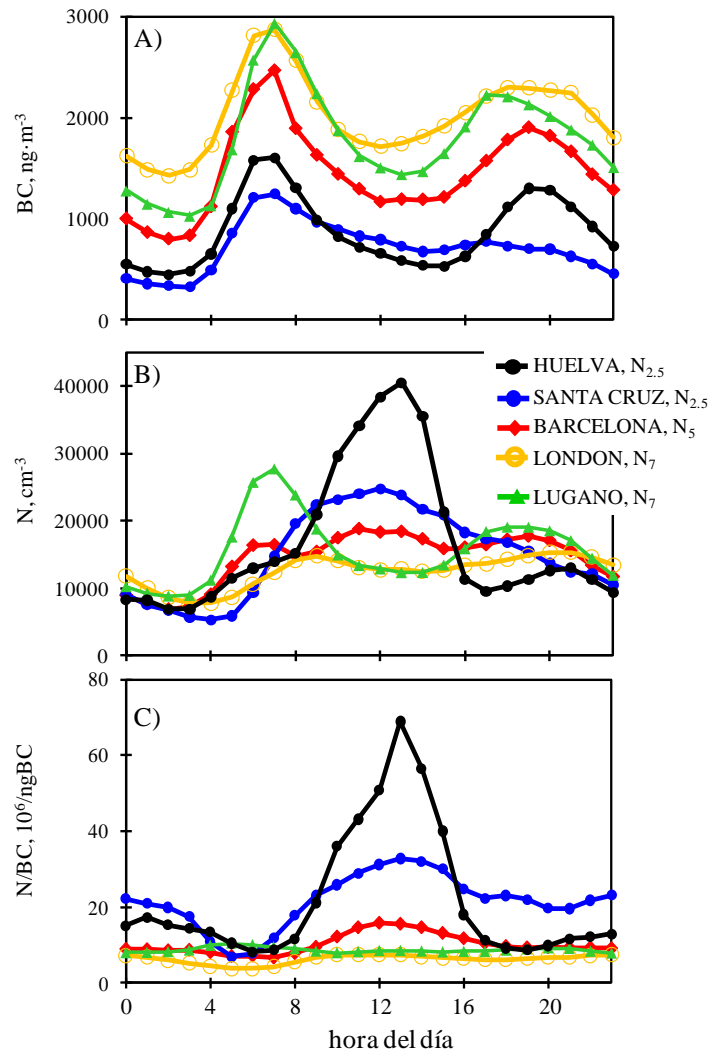


Fig. 6.10. Evolución diaria de black carbon (BC), número de partícula (N) y la ratio N/BC en varias ciudades europeas. N_x : concentraciones del número de partículas con un tamaño mayor que x nanómetros. Los datos de Santa Cruz (España), Barcelona (España), London (Reino Unido) y Lugano (Suiza) han sido publicados en Reche et al. (2011).

6.6. ANÁLISIS DE LÓGICA BORROSA

Con el objetivo de corroborar la implicación de las emisiones industriales en la formación de partículas ultrafinas en la ciudad de Huelva, se ha utilizado una herramienta informática de Data Mining, PreFuRGe (Aroba, 2003), para procesar los datos de las mediciones obtenidas de la composición química de $PM_{2.5}$, concentración de black carbon (BC), concentración del número de partículas ($N > 2.5$ nm) y parámetros meteorológicos. La utilización de esta herramienta ha permitido caracterizar e interpretar cualitativamente la relación entre los parámetros N1 y N2 con otras variables (Aroba, 2003).

La Figura 6.11 muestra un conjunto de seis reglas borrosas (A a F), donde N1 y N2 son los consecuentes (consecuente múltiple) y BC, SO_4^{2-} antrop., NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , As, Ni, Cu, Zn, V, Pb, temperatura y radiación solar son los antecedentes.

La Regla C representa un patrón en el consecuente relacionado con concentraciones bajas de N1 y concentraciones altas de N2. Se observa que este patrón de N1 y N2 es compatible con valores medios y altos de SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , As, Ni, V y Pb. Además, se observa cómo la radiación solar siempre se mantiene muy alta y la concentración de BC muy baja.

La Regla D representa un patrón en el consecuente asociado a altas concentraciones de N1 y concentraciones medias de N2. Este es el único patrón de consecuente compatible con valores muy altos de NO_3^- . Además, se aprecia que valores medios de metales pesados no son compatibles con altas concentraciones de N1.

Estos resultados nos han permitido distinguir dos fuentes que contribuyen claramente a las componentes de N1 y N2 y conocer su correlación con otras variables. La asociación entre N1, BC y NO_3^- (Regla D, Fig. 6.11) está relacionada con las emisiones de los escapes de los automóviles. La asociación de N2 con SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , As, Ni, V y Pb (Regla C, Fig. 6.11) se atribuye a la formación de partículas ultrafinas en los penachos industriales. La alta radiación solar favorecería las reacciones foto-químicas en estas emisiones industriales.

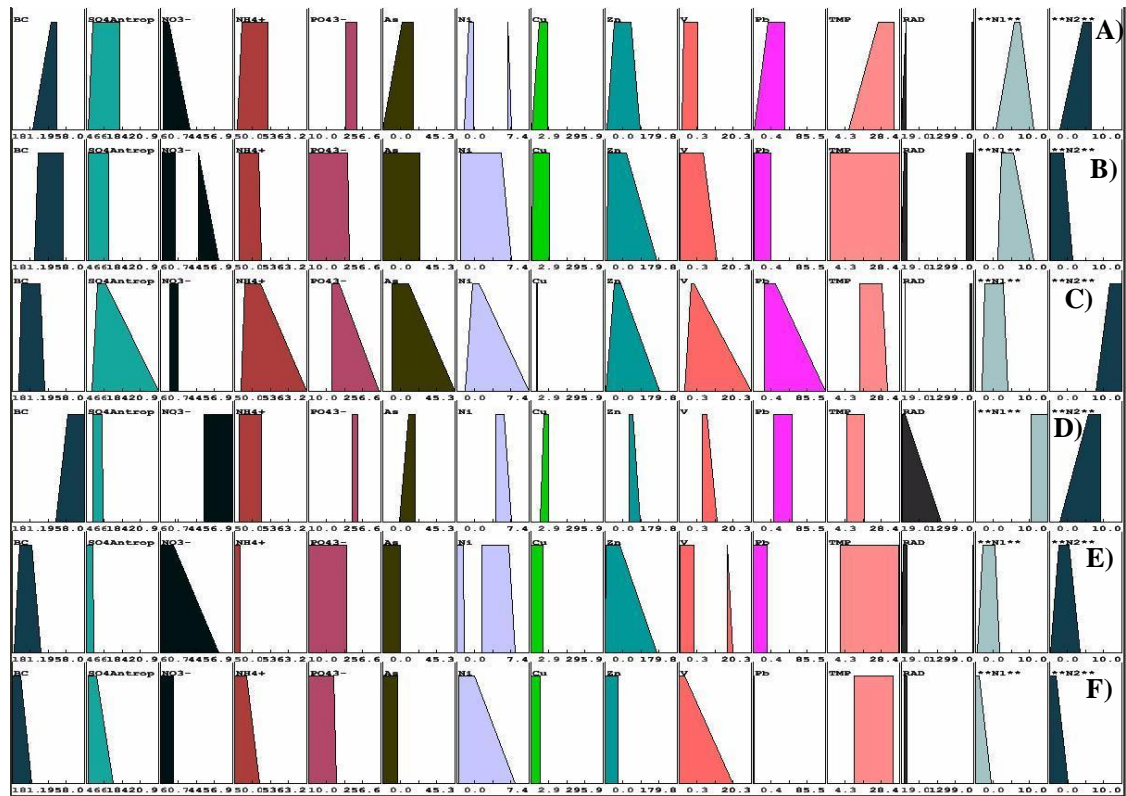


Fig. 6.11. Reglas borrosas obtenidas. C) Regla que muestra la correlación de N1 con las emisiones de los automóviles. D) Regla que muestra la asociación de N2 con la formación de partículas ultrafinas en los penachos industriales.

6.7. CONCLUSIONES

En este estudio se ha realizado un análisis de datos de composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$, y de niveles de black carbon y número de partículas con tamaño > 2.5 nm en la ciudad industrial de Huelva. Esta ciudad está afectada por emisiones de diversas industrias, entre las que cabe citar a la segunda Fundición de Cobre de Europa (por producción), una planta industrial de producción de ácido fosfórico y fertilizante, una refinería y una planta petroquímica. El objetivo del estudio ha sido el de evaluar la influencia de estas emisiones en la composición y concentración de partículas atmosféricas, haciendo especial énfasis en las partículas ultrafinas.

Los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$, así como las concentraciones de componentes mayoritarios (sulfato, nitrato, amonio y materia orgánica) en estos dos parámetros, están dentro de los intervalos que generalmente se registran en otras ciudades españolas. Sin embargo, las concentraciones de partículas ultrafinas y de determinados metales tóxicos son muy superiores a las que se observan en ciudades españolas y europeas.

Las fuentes que más contribuyen a los niveles de partículas ultrafinas son los automóviles y la industria. Al igual que en otras ciudades europeas, los automóviles dan lugar a altas concentraciones de partículas ultrafinas y black carbon durante las horas matinales. La circulación de mar a tierra hace que los penachos industriales (emitidos en la costa) sean transportados tierra adentro durante las horas centrales del día, dando lugar a fumigaciones sobre la ciudad y a que, en consecuencia, se registren altas concentraciones de SO_2 , partículas ultrafinas y As, Cu, Zn, Se, Bi, Pb y P en $PM_{2.5}$. Este “cóctel industrial” es una peculiaridad de Huelva, pues generalmente no se observa en ambientes urbanos. De hecho se observa una importante asociación entre estos metales y partículas ultrafinas. En consecuencia, la concentración de partículas ultrafinas en Huelva presenta un máximo durante las horas centrales del día (11:00 – 14:00 h), y no durante las horas matinales (7:00 – 9:00 h), tal como generalmente se observa en áreas urbanas.

Las emisiones industriales son la primera causa de episodios de altas concentraciones de partículas ultrafinas. Durante episodios en los que los valores medios diarios de partículas ultrafinas se encuentran entre los percentiles 100 y 70 ($50000 - 25500 \text{ cm}^{-3}$), la fuente que más contribuye es la industrial, aportando un 49%, mientras que los

automóviles contribuyen con un 30%. Cuando los valores medios diarios oscilan entre los percentiles 50 y 1 ($14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$), los automóviles aportan un 60%, y la industria un 30% de partículas ultrafinas.

La contaminación atmosférica por partículas ultrafinas se ha convertido en motivo de preocupación, debido a sus efectos en la salud. Numerosos estudios apuntan a los automóviles como la principal fuente de contaminación por partículas ultrafinas en aire urbano. Sin embargo, los resultados de este estudio ponen de manifiesto que determinadas emisiones industriales representan una fuente muy importante de partículas ultrafinas. En Huelva, las emisiones de los automóviles y de la industrial contribuyen con un $50 \pm 9\%$ y $44 \pm 7\%$ en término medio, respectivamente. El impacto industrial es tal que, las concentraciones de As, Cu, Cd, Zn y Bi son entre 3 y 5 veces superiores a las que se registran entre otras ciudades europeas, mientras que las de partículas ultrafinas durante las horas centrales del día son el doble de las que se registran en muchas ciudades europeas.

7. Conclusiones

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

En este documento se han presentado los resultados obtenidos en un estudio sobre partículas ultrafinas y calidad del aire ambiente realizado en Huelva. Los objetivos son: i) identificar las fuentes y procesos que contribuyen a los niveles de partículas ultrafinas y black carbon en Huelva (como ejemplo de una ciudad con un alto grado de industrialización), ii) cuantificar la contribución de estas emisiones a los niveles de partículas ultrafinas y iii) evaluar la relación existente entre contaminación por partículas ultrafinas y composición química de las partículas $PM_{2.5}$. La ciudad de estudio está afectada por las emisiones industriales que tienen lugar en dos polígonos situados a 7 km (Punta del Sebo) y 14 km (Nuevo Puerto), donde se encuentran ubicadas la segunda Fundición de Cobre de Europa (por producción), una planta industrial de producción de ácido fosfórico y fertilizantes, una refinería y una planta petroquímica. A continuación se exponen las conclusiones de este estudio.

Identificación de las fuentes de partículas PM₁₀ y PM_{2.5} en la zona de estudio

- Las fuentes que más contribuyen a los niveles y composición de las partículas PM₁₀ y PM_{2.5} en Huelva son las que generalmente se observan en otras ciudades europeas: combustión de hidrocarburos pesados en actividades industriales (30% del PM₁₀ y 26% del PM_{2.5}), emisiones de automóviles (17% del PM₁₀ y 43% del PM_{2.5}), materia mineral (35% del PM₁₀ y 18% del PM_{2.5}) y sal marina (6% del PM₁₀ y 1% del PM_{2.5}). De hecho los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} en Huelva durante el periodo de estudio (~40 y ~20 µg/m³, respectivamente) no difieren mucho de los que se suelen observar en muchas ciudades españolas y europeas.

Fuentes y procesos que afectan a las concentraciones de partículas ultrafinas y black carbon

- Las emisiones de los automóviles son la principal fuente de partículas black carbon (BC). Las concentraciones de BC experimentaron un marcado ciclo semanal muy correlacionado con el de los óxidos de nitrógeno (NO_x), con máximos durante las mañanas (07:00 – 09:00 h) y tardes (18:00 – 20:00 h) de los días laborables. El hecho que esta evolución esté muy correlacionada con la que muestra el ratio “intensidad de tráfico rodado / velocidad del viento”, indica que las emisiones frescas de los automóviles y las condiciones de ventilación, modulan las variaciones en las concentraciones de este tipo de partículas.
- Tanto las emisiones de los automóviles como las industriales contribuyen a las concentraciones de partículas ultrafinas (N) en el aire ambiente de Huelva. Las emisiones de los automóviles dan lugar a altos valores de N durante la mañana (07:00 – 09:00 h) y tarde (18:00 – 20:00 h) de los días laborables. Las mayores concentraciones de partículas ultrafinas se registran durante las horas centrales del día (11:00 – 17:00 h). Este máximo está asociado al desarrollo de la circulación de brisa “mar a tierra”, la cual hace que los penachos industriales (ligados a emisiones en la costa) sean transportados hacia el interior durante las

horas centrales del día (11:00 – 14:00 h), dando lugar a altas concentraciones de SO₂, partículas ultrafinas, As, Cu, Zn, Se, Bi, Pb y P en el aire ambiente de Huelva, debido a las fumigaciones de los penachos.

- Durante la mañana de días laborables, cuando predominan las emisiones de los automóviles, las partículas ultrafinas presentan una concentración media de 27000 cm⁻³. En este periodo, el 35% de N está relacionado con emisiones de material carbonoso (incluido black carbon) y compuestos que nuclean inmediatamente tras la emisión de escape del automóvil. El 65% de N está constituido por material ligado a procesos de formación de nuevas partículas (por nucleación y condensación de compuestos de azufre e hidrocarburos) durante la dilución y enfriamiento de los gases emitidos por el escape de los automóviles. Durante las horas centrales del día (11:00 – 17:00 h) N alcanzó un valor medio de 39000 cm⁻³. En este periodo, el 80% de las partículas ultrafinas están relacionadas con procesos de formación de nuevas partículas a partir de precursores gaseosos emitidos en actividades industriales. La foto-oxidación del SO₂ parece jugar un papel clave y probablemente predominante.

Fuentes que contribuyen a la concentración de partículas ultrafinas y su relación con la composición del PM_{2,5}

- Las técnicas de modelización en receptor muestran que son dos las principales fuentes de partículas ultrafinas: i) las emisiones de los escapes de los automóviles, en las que las partículas ultrafinas aparecen relacionadas con compuestos carbonosos, incluido el black carbon, y ii) las emisiones industriales, en las que las partículas ultrafinas aparecen relacionadas con sulfato, amonio y numerosos metales traza (As, Pb, Cd, V, Ni, Zn, Bi, Sn y P) relacionados con las emisiones de la Fundición de Cobre, la industria de ácido fosfórico y fertilizante, y la refinería presentes en el área de estudio. En término medio, las emisiones de los automóviles y de la industria contribuyeron con un 50 ± 9% y un 44 ± 7%, respectivamente. Las emisiones industriales son la primera causa de episodios de altas concentraciones de partículas ultrafinas en

Huelva. Durante episodios en los que los valores medios diarios de partículas ultrafinas se encontraron entre los percentiles 100 y 70 ($50000 - 25500 \text{ cm}^{-3}$), la fuente que más contribuyó fue la industrial, aportando un 49%, mientras que los automóviles contribuyen con un 30%. Cuando los valores medios diarios oscilaron entre los percentiles 50 y 1 ($14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$), los automóviles aportaron un 60%, y la industria un 30% de partículas ultrafinas.

Comparación con otros ambientes urbanos

- Los niveles de partículas ultrafinas y su grado de asociación con la composición del $\text{PM}_{2.5}$ observados en Huelva muestran algunas diferencias con respecto a los que se observan en otras ciudades europeas. En Huelva, al igual que en otras áreas urbanas, los automóviles dan lugar a altas concentraciones de partículas ultrafinas y black carbon durante las horas matinales y vespertinas. Sin embargo, el “cóctel industrial” de altas concentraciones de SO_2 , partículas ultrafinas, As, Cu, Zn, Se, Bi, Pb y P observado durante las horas centrales del día (14:00 – 17:00 h), como consecuencia de las fumigaciones de los penachos transportados por la brisa mar a tierra, es una peculiaridad de Huelva. El impacto industrial es tal que, las concentraciones de As, Cu, Cd, Zn y Bi son entre 3 y 5 veces superiores a las que se registran en otras ciudades europeas, mientras que las concentraciones de partículas ultrafinas durante las horas centrales del día son el doble de las que se registran en urbes de Europa (a pesar de que las concentraciones de BC en Huelva son aproximadamente la mitad de las que se observan en esas urbes). Las elevadas tasas de formación de nuevas partículas ultrafinas, asociadas a las emisiones industriales de precursores gaseosos, hacen que los ratios N / BC en Huelva bajo el régimen de brisa mar a tierra (cuando toma valores de $N/BC: 50 - 125 \cdot 10^6 \text{ partículas / ng BC}$) sean entre 3 y 5 veces superiores a los observados en otras ciudades ($N/BC: 15 - 25 \cdot 10^6 \text{ partículas / ng BC}$).

- Los ciclos diarios de “formación de nuevas partículas” durante el periodo en el que la brisa sopla de mar a tierra observados en Huelva, han sido también identificados recientemente en otras ciudades costeras situadas en el Sur de la Unión Europea. El conjunto de las observaciones indican que el proceso de formación de nuevas partículas parece verse favorecido en el flujo de brisa mar a tierra. Estas observaciones contrastan con las realizadas en el Centro y Norte de Europa, donde las partículas ultrafinas en el aire ambiente urbano se atribuyen principalmente a las emisiones de los escapes de los vehículos, y donde los procesos de formación de nuevas partículas en aire urbano tan solo se han documentado durante determinados eventos, frecuentemente estivales.

Implicaciones para la gestión de la calidad del aire

- La contaminación atmosférica por partículas ultrafinas se ha convertido en motivo de preocupación, debido a sus efectos en la salud. Numerosos estudios apuntan a los automóviles como la principal fuente de contaminación por partículas ultrafinas en aire urbano. Los resultados de este estudio ponen de manifiesto que determinadas emisiones industriales representan una fuente muy importante de partículas ultrafinas.
- Las emisiones industriales de SO₂ pueden dar lugar a elevadas concentraciones de partículas ultrafinas a varios kilómetros (decenas) del foco emisor.
- Los resultados de este trabajo tienen implicaciones que afectan a los programas de vigilancia de la calidad del aire. Actualmente, estos programas tan solo realizan medidas de partículas PM₁₀ y PM_{2.5}. Estos parámetros representan a una compleja mezcla de material particulado procedente de diversas fuentes. Los resultados de este trabajo demuestran que la monitorización de las concentraciones de black carbon permite obtener una “medida directa” del impacto de las emisiones de “partículas sólidas” de los automóviles. Además, la monitorización de la concentración de partículas ultrafinas (N) es

complementaria a la del $\text{PM}_{2.5}$. Ambos parámetros están afectados por las emisiones de los automóviles y de la industria. Sin embargo, las partículas ultrafinas son sensibles a las emisiones “frescas”, mientras que el $\text{PM}_{2.5}$ es más representativo de emisiones envejecidas.

Referencias

REFERENCIAS

- Abbey, D.E., Burchette, R.J., Knutsen, S.F., McDonnell, W.F., Lebowitz, M., Enright, P.L., 1999. Long-term particulate and other air pollutants and lung function in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 158, 289-298.
- Adame, J.A., Bolívar, J.P., Morena, B., 2010. Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environment Science and Pollution Research* 17(2), 335-368.
- Alastuey, A., 1994. Caracterización mineralógica y alterológica de morteros de revestimiento en edificios de Barcelona. Tesis Doctoral, Facultad de Geología, Universitat de Barcelona.
- Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C., Mantilla, E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 4979-4992.
- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C.R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Mantilla, E., García dos Santos, S., 2006. Identification and chemical characterisation of industrial PM sources in SW Spain. *Journal of Air Waste Management* 56, 993-1006.
- Alfaro, S.C., Lafon, S., Rajot, J.L., Formenti, P., Gaudichet, A., Maille, M., 2004. Iron oxides and light absorption by pure desert dust: An experimental study. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 109, 8, D08208, doi: 10.1029/2003JD004374.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment* 43, 2770-2780.
- Analitis, A., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Samoli, E., Nikoloulopoulos, A.K., Petasakis, Y., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H.R., Cambra, K., et al., 2006. Short-term effects of ambient particles on cardiovascular and respiratory mortality. *Epidemiology* 17(2), 230-233.
- AQEG, 2005. Particulate Matter in the United Kingdom. AQEG, Defra, London.
- Araujo, J.A., Barajas, B., Kleinman, M., Wang, X., Bennett, B.J., Gong, K.W., Navab, M., Harkema, J., Sioutas, C., Lulis, A.J., Nel, A.E., 2008. Ambient particulate pollutants in the ultrafine range promote early atherosclerosis and systemic oxidative stress. *Circulation Research* 102(5), 589-596.

- Araujo, J.A., Nel, A.E., 2009. Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress. *Particle and Fibre Toxicology* 6, 24, doi:10.1186/1743-8977-6-24.
- Arnold, F., Pirjola, L., Aufmhoff, H., Schuck, T., Lähde, T., Hämeri, K., 2006. First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation. *Atmospheric Environment* 40, 7097-7105.
- Aroba, J., 2003. "Advances in the decisión making in software development projects", PhD. Thesis, University of Sevilla, Spain.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol X., Alastuey, A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol X., Alastuey, A., 2004. Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain). *Science of the Total Environment* 334-335, 111-123.
- Barcan, V., 2002. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper-nickel smelter complex. *Environment International* 28, 451-456.
- Beavington, F., Cawse, P.A., Wakenshaw, A., 2004. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter. *Science of the Total Environment* 332, 39-49.
- Becker, S., Soukup, J.M., Sioutas, C., Cassee, F.R., 2003. Response of human alveolar macrophages to ultrafine, fine, and coarse urban air pollution particles. *Experimental Lung Research* 29, 29-44.
- Benach, J., Yasui, Y., Borrell, C., Rosa, E., Pasarín, M.I., Benach, N., Español, E., Martínez, J.M., Daponte, A., 2003. Examining geographic patterns of mortality. The Atlas of mortality in small areas in Spain (1987-1995). *European Journal of Public Health* 13, 115-123.
- Benach, J., Yasui, Y., Martínez, J.M., Borrell, C., Pasarín, M.I., Daponte, A., 2004. The geography of the highest mortality areas in Spain: a striking cluster in the southwestern region of the country. *Occupational and Environmental Medicine* 61, 280-281.
- Bhatia, R., Lopipero, P., Smith, A.H., 1998. Diesel exhaust exposure and lung cancer. *Epidemiology* 9 (1), 84-91.
- Birmili, W., Wiedensohler, A., Heintzenberg, J., Lehmann, K., 2001. Atmospheric particle number size distribution in central Europe: statistical relations to air masses and meteorology. *Journal of Geophysical Research* 106 (D23), 32005-32018.

- Birmili, W., Allen, Andrew, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. *Environmental Science & Technology* 40, 1144-1153.
- Bloss, W., 2009. Atmospheric chemical processes of importance in cities. In: Hester, R.E., Harrison, R.M. (Eds.), *Air quality in urban environments. Issues in Environmental Science and Technology*, vol. 28. Royal Society of Chemistry, London, pp. 42-64.
- Bond, T.C., Bergstrom, R.W., 2006. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Science and Technology* 40, 1, 27-67, doi: 10.1080/02786820500421521.
- Boyd, R., Barnes, S-J., De Caritat, P., Chekushin, V.A., Melezhik, V.A., Reimann, C., Zientek, M.L., 2009. Emissions from the copper-nickel industry on the Kola Peninsula and at Noril'sk, Russia. *Atmospheric Environment* 43, 1474-1480.
- Brugge, D., Durant, J.L., Rioux, C., 2007. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: a review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks. *Environmental Health* 6, 23.
- Brunekreef, B., Forsberg, B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal* 26, 309-318.
- Burtscher, H., 2005. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Science and Technology* 36, 896-932.
- Cantor, K.P., Lubin, J.H., 2007. Arsenic, internal cancers and issues in inference from studies of low-level exposures in human populations. *Toxicology and Applied Pharmacology* 222, 252-257.
- Carn, S.A., Krueger, A.J., Krotkov, N.A., Yang, K., Levelt, P.F., 2007. Sulfur dioxide emissions from Peruvian copper smelters detected by the Ozone Monitoring Instrument. *Geophysical Research Letters* 34, L09081, doi:10.1029/2006GL029020.
- Casati, R., Scheer, V., Vogt, R., Benter, T., 2007. Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment* 41, 2125-2135.
- Castell, N., Mantilla, E., Salvador, R., Stein, A.F., Millán, M., 2010. Photochemical model evaluation of the surface ozone impact of a power plant in a heavily industrialized area of southwestern Spain. *Journal of Environmental Management* 91, 662-676.

- Charron, A., Harrison, R.M., 2003. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment* 37, 4109-4119.
- Chen, C-J., Wang, S-L., Chiou, J-M., Tseng, C-H., Chiou, H-Y., Hsueh, Y-M., Chen S-Y., Wu, M-M., Lai, M-S., 2007. Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology* 222, 298-304.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment* 45, 2651-2662.
- Chiapello, I., Prospero, J.M., Herman, J.R., Hsu, N.C., 1999. Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS. *Journal of Geophysical Research* 104, 9277-9291.
- Chiari, M., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Paperetti, L., Prati, P., Valli, G., Vecchi R., 2005 Characterization of airborne particulate matter in an industrial district near Florence by PIXE and PESA. *X-ray Spectrometry* 34(4), 323-329.
- Chiari, M., Del Carmine, P., Garcia Orellana, I., Lucarelli, F., Nava, S., Paperetti, L., 2006. Hourly elemental composition and source identification of fine and coarse PM10 in an Italian urban area stressed by many industrial activities. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 249, 584-587.
- Cohen, A.J., 2000. Outdoor air pollution and lung cancer. *Environmental Health Perspectives* 108, 743-750.
- Coronado-González, J.A., Del Razo, L.M., García-Vargas, G., Sanmiguel-Salazar, F., Escobedo-de la Peña, J., 2007. Inorganic arsenic exposure and type 2 diabetes mellitus in Mexico. *Environmental Research* 104, 383-389.
- COST 633, Particulate Matter – Properties Related to Health Effects. COST 633. Final Report, May 2009. http://www2.dmu.dk/atmosphericenvironment/COST633/Downloads/Final_report_part_2_May2009.pdf, 2009.
- Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K.N., Flynn, M., Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Henne, S., Collaud Coen, M., Petzold, A., Baltensperger, U., 2008. Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8,407-423.

- D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Mandò, P.A., Marcazzan, G., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A., 2003. Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns. *Journal of Aerosol Science* 34(2), 243-259.
- Dailey, L.A., 2002. The effect of size fractionated particulate matter on human airway epithelial cells in vitro. Abstract 1754, Society of Toxicology Annual meeting Nashville, Tennessee.
- Davis Jr, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendon, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39, 1107-1116.
- De Filippo, A., Maricq, M.M., 2008. Diesel Nucleation Mode Particles: Semivolatile or Solid?. *Environmental Science and Technology* 42, 7957-7962.
- Dick, C.A.J., Singh, P., Daniels, M., Evansky, P., Becker, S., Gilmour, M.I., 2003. Murine pulmonary inflammatory responses following instillation of size-fractionated ambient particulate matter. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 66, 2193-2207.
- Dockery, D., Pope, A., 1996. Epidemiology of acute health effects: Summary of time-series studies. In: Spengler, J.D. and Wilson, R., Editors, *Particles in our air: Concentration and Health Effects*, Harvard University Press, 123-147.
- Donaldson, K., Tran, L., Albert Jimenez, L.A., Duffin, R., Newby, D.E., Mills, N., MacNee, W., Stone, V., 2005. Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure. *Particle & Fibre Toxicology* 5/6, 553-560.
- Draxler, R.R., 1994. Hybrid Single-Particles Lagrangian Integrated Trajectories Version 3.2, NOAA-ARL.
- Du, H., Yu, F., 2008. Nanoparticle formation in the exhaust of vehicles running on ultra-low sulfur fuel. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* 8, 2715-2744.
- Dunn, M.J., Jiménez, J-L., Baumgardner, D., Castro, T., McMurry, P.H., Smith, J.N., 2004. Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: Observations of new particle formation and growth. *Geophysical Research Letters* 31, L10102, doi: 10.1029/2004GL019483.
- EC Working group on particulate matter: REPORT – guidance to member states on PM10 monitoring and intercomparisons with the reference method, January 2002.
- ECE/EB.AIR/2007/7. Economic Commission for Europe. Executive Body for the convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Twenty-eighth session. Genova, 13-17 December 2010.

- Englyst, V., Lundström, N-G., Gerhardsson, L., Rylander, L., Nordberg, G., 2001. Lung cancer risks among lead smelter workers also exposed to arsenic. *The Science of the Total Environment* 273, 77-82.
- EPA, 2002. Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. Environmental Protection Agency. Download from: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay>.
- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Avila, A., Alarcón, M., Viana, M.M., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., 2005. Wet and dry African dust episodes over Eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 110, D18S08, doi:10.1029/2004JD004731.
- EU, 2004. 2004/107/CE. Council Directive relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. The Council of the European Union.
- EU, 2008. 2008/50/EC Council Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal L* 152, 11/06/2008 P. 0001-0044.
- Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere-Global Change Science* 2, 123-136.
- Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., Barragán de la Rosa, F.J., Jiménez Sánchez, J.C., 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment* 35, 2595-2601.
- Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., Barragán de la Rosa, F.J., Jiménez Sánchez, J.C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* 36, 773-780.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press. 969.
- Fruin, S.A., Winer, A.M., & Rodes, C.E., 2004. Black carbon concentrations in California vehicles and estimation of in-vehicle diesel exhaust particulate matter exposures. *Atmospheric Environment* 38, 4123-4133.
- Gidhagen, L., Kahelin, H., Schmidt-Thomé, P., Johansson, C., 2002. Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM10 in Central and Northern Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3803-3817.
- Gidhagen, L., Johansson, C., Langner, J., & Foltescu, V. L., 2005. Urban scale modelling of particle number concentration in Stockholm. *Atmospheric Environment* 39, 1711-1725.

- Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodríguez-Maroto, J.J., Martínez-Lozano, P., Artíñano, B., 2011. Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid. *Atmospheric Environment* 45, 3169-3180.
- Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kulmala, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., 2007. Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 355-376.
- Hamed, A., Birmili, W., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Asmi, A., Wehner, B., Spindler, G., Jaatinen, A., Wiedensohler, A., Korhonen, H., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., 2010. Changes in the production rate of secondary aerosol particles in Central Europe in view of decreasing SO₂ emissions between 1996 and 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 1071-1091.
- Harris, J.S., Maricq, M.M., 2001. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Journal of Aerosol Science* 32, 749-764.
- Harrison, R.M., Jones, M.R., Collins, G.C., 1999. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 309-321.
- Harrison, D., Hunter, M.C., Lewis, A.C., Seakins, P.W., Nunes, T.V. Pio, C.A., 2001. Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis* - implications for regional air chemistry in Greece. *Atmospheric Environment* 35, 4687- 4698.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., 2005. Multisite study of particle number concentrations in urban air. *Environmental Science and Technology* 39, 6063-6070.
- Hedberg, E., Gidhagen, L., Johansson, C., 2005. Source contributions to PM₁₀ and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 39, 549-561.
- Heikkilä, J., Virtanen, A., Rönkkö, T., Keskinen, J., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., 2009. Nanoparticle Emissions from a Heavy-Duty Engine Running on Alternative Diesel Fuels. *Environmental Science and Technology* 43, 9501-9506.
- Herman, J.R., Bhartia, P.K., Torres, O., Hsu, C., Seftor, C., Celarier, E., 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus7/ TOMS data. *Journal of Geophysical Research* 201, 16911 -16922.
- Hermann, M., Wehner, B., Bischof, O., Han, H.-S., Krinke, T., Liu, W., Zerrath, A., Wiedensohler, A., 2007. Particle counting efficiencies of new TSI condensation particle counters, *Journal of Aerosol Science* 38, 674-682.

- Herrmann, L., Starhr, K., Jahn, R., 1999. The importance of source region identification and their properties for soil-derived dust: the case of Harmattan dust sources for eastern West Africa. *Contributions to Atmospheric Physics* 72, 141-150.
- Hidy, G.M., 1994. *Atmospheric Sulphur and Nitrogen Oxides*. Academic Press, San Diego, 447 pp.
- Highwood, E.J., Kinnersley, R.P., 2006. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. *Environment International* 32 (4), 560-566.
- Hinds, W.C., 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, UK. 483.
- Hoffer, A., Gelencser, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O., 2006. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3563-3570.
- Holmes, N. S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment* 41, 2183-2201.
- Hopke, P.K., 1991. *Receptor modelling for air quality management*. Amsterdam: Elsevier.
- Hsu, N.C., Herman, J.R., Torres, O., Holben, B., Tanre, D., Eck, T.F., Smirnov, A., Chatenet, B., Lavenue, F., 1999. Comparisons of the TOMS aerosol index with sun photometer aerosol optical thickness: results and applications. *Journal of Geophysical Research* 104, 6269-6279.
- Hudson, J., Da, X., 1996. Volatility and size of cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research*, 101, 4435-4442.
- Hussein, T., Hämeri, K., Aalto, P.P., Paatero, P., Kulmala, M., 2005. Modal structure and spatial-temporal variations of urban and suburban aerosols in Helsinki-Finland. *Atmospheric Environment* 39, 1655-1668.
- IARC. 2004. International Agency for Research on Cancer. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic. IARC Monographs Vol 84: 512pp.
- Ibald-Mulli, A., Wichmann, H.-E., Kreyling, W., Peters, A., 2002. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine* 15, 189-201.
- ICRP. 1994. Human respiratory tract model for radiological protection. *Ann. ICRP* 24(1-3). ICRP publication 66.

- IPCC, 2007. Climate change 2007: the physical science basis. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., 1997. The regional weather forecasting system SKIRON: an overview. Proceedings of the Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel computer Environments. University of Athens, Greece, pp. 109-122. Mildford
- Ketzel M., Wåhlin P., Kristensson A., Swietlicki E., Berkowicz R., Nielsen O.J., Palmgren F., 2004. Particle size distribution and particle mass measurements at urban, near-city, and rural level in the Copenhagen area and Southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 281-292.
- Khokhar, M.F., Platt, U., Wagner, T., 2008. Temporal trends of anthropogenic SO₂ emitted by non-ferrous metal smelters in Peru and Russia estimated from Satellite observations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8, 17393-17422.
- Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science* 29, 575-588.
- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., Jakober, C.A., Fine, P.M., Hays, M.D., Schauer, J.J., Hannigan, M.P., 2009. Source apportionment of fine (PM_{1.8}) and ultrafine (PM_{0.1}) airborne particulate matter during a severe winter pollution episode. *Environmental Science and Technology* 43(2), 272-279.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P., 2004a. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science* 35, 143-176.
- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., Laakso, L., Mordas, G., and Hämeri, K., 2005. On the existence of neutral atmospheric clusters. *Boreal Environmental Research* 10, 79-87.
- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., and Laaksonen, A., 2006. Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 787-793.
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H., Petäjä, T., Junninen, H., Dal Maso, M., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K. E. J., and Kerminen, V.-M., 2007. Towards direct measurement of atmospheric nucleation. *Science* 318, 89-92.

- Kulmala, M. and Kerminen, V. M., 2008. On the formation and growth of Atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research* 90, 132-150.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R., 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment* 44, 5035-5052.
- Laakso, L., Hussein, T., Aarino, P., Komppula, M., Hiltunen, V., Viisanen, Y., Kulmala, M., 2003. Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment* 37, 2629–2641.
- Laaksonen, M., Kulmala, M., O'Dowd, C.D., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., Lehtinen, K.E.J., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Aalto, P., Petäjä, T., Sogachev, A., Yoon, Y.J., Lihavainen, H., Nilsson, D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Fuzzi, S., Hoffmann, T., Arnold, F., Hanke, M., Sellegri, K., Umann, B., Junkermann, W., Coe, H., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Worsnop, D.R., Riekkola, M-L., Hyötyläinen, T., Viisanen, Y., 2008. The role of VOC oxidation products in continental new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2657-2665.
- Langner J., Rodhe H., 1991. A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13 (3), 225-263.
- Laurenzi Tabasso, M., Marbelli, M., 1992. Il degrado dei monumenti in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico. *Betagamma*. Viterbo, 169.
- Li, N., Kim, S., Wang, M., Froines, J., Sioutas, C., Nel, A., 2002. Use of a stratified oxidative stress model to study the biological effects of ambient concentrated and diesel exhaust particulate matter. *Inhalation Toxicology* 14, 459-486.
- Lingard, J.J.N., Agus, E.L., Young, D.T., Andrews, G.E., Tomlin, A.S., 2006. Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number based size distributions and modal parameters. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1203-1218.
- Lipsett, M., Campleman, S., 1999. Occupational exposure to diesel exhaust and lung cancer: a meta-analysis. *American Journal of Public Health* 89, 1009-1017.
- López, J.M., Callén, M.S., Murillo, R., García, T., Navarro, M.T. de la Cruz, Mastral, A.M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58-67.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201-235.

- Mantilla, E., 2007. Estudio de series temporales antiguas de parámetros meteorológicos y niveles de contaminantes atmosféricos. Contaminación por material particulado atmosférico en el entorno de la ría de Huelva. Junta de Andalucía, 73 pp.
- Marcazzan, G.M., Ceriani, G., Valli, R., Vecchi, R., 2003. Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling. *Science of the Total Environment* 317, 137-147.
- Marchand, G., Lavoie, J., Lazure, L., 1995. Evaluation of bioaerosols in a municipal solid waste recycling and composting plant. *Journal of the Air and Waste Management Association* 45, 778-781.
- Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., Campbell, J.L., 1995. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 95, 407-421.
- McClain, C.R., Cleave, M.L., Feldman, G. C., 1998. Science quality SeaWiFS data for global biosphere research. *Sea Technology* 39(9): 10-16.
- Mejía, J.F., Morawska, L., Mengersen, K., 2008. Spatial variation in particle number size distributions in a large metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1127-1138.
- Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Riipinen, I., Kulmala, M., Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Baltensperger, U., 2010. Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* 107, 6646-6651.
- Millán, M.M., Sanz, M.J., Salvador, R., Mantilla, E., 2002. Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution* 118, 167-186.
- Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49, 1045-1058.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U., and Ling, X., 2008. Review. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment* 42, 8113-8138.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric pm trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment*, 40, 6791-803.

- Müller, T., Henzing, J. S., de Leeuw, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Angelov, H., Bizjak, M., Collaud Coen, M., Engström, J. E., Gruening, C., Hillamo, R., Hoffer, A., Imre, K., Ivanow, P., Jennings, G., Sun, J. Y., Kalivitis, N., Karlsson, H., Komppula, M., Laj, P., Li, S.-M., Lunder, C., Marinoni, A., Martins dos Santos, S., Moerman, M., Nowak, A., Ogren, J. A., Petzold, A., Pichon, J. M., Rodriguez, S., Sharma, S., Sheridan, P. J., Teinilä, K., Tuch, T., Viana, M., Virkkula, A., Weingartner, E., Wilhelm, R., Wang, Y. Q., 2011. Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops. *Atmospheric Measurements Techniques*, 4, 245-268. doi:10.5194/amt-4-245-2011.
- Murphy, D.M., Solomon, S., Portmann, R.W., Rosenlof, K.H., Forster, P.M., Wong, T., 2009. An observationally based energy balance for the Earth since 1950. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 114 (17), art. no. D17107.
- Murr, L.E., Garza, K.M., 2009. Natural and anthropogenic environmental nanoparticulates: their microstructural characterization and respiratory health implications. *Atmospheric Environment* 43, 2683-2692.
- Nickovic, S., Papadopoulos A., Kakaliagou, O., Kallos, G., 2001. Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106, 18113-18129.
- Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic of aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* 365, 823-826.
- Novakov, T., Corrigan, E., 1996. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke. *Geophysical Research Letters* 23, 2141-2144.
- Nyberg, F., Gustavsson, P., Jarup, L., Bellander, T., Berglind, N., Jakobsson, R., 2000. Urban air pollution and lung cancer in Stockholm. *Epidemiology* 11, 487-495.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W., and Cox, C., 2002. Extrapulmonary translocation of 650 ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues* 65(20), 1531-1543.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., Cox, C., 2004. Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology* 16, 1-9.
- O'Dowd, C.D., Lowe, J.A., Smith, M.H., 1997. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review. *Atmospheric Environment* 31, 73-80.

- Odum, J.R., Hoffman, T., Bowman, F., Collin, D., Flagan, R.C, Seinfeld, J. H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology* 30, 2580-2585.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997a. The atmospheric aerosol-formation potential of whole gasoline vapour. *Science* 276, 96-99.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997b. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric aerosol. *Environmental Science and Technology* 31, 1890-1897.
- Olivares, G., Johansson, C., Strom, J., Hasson, H.-C., 2007. The role of ambient temperature for particle number concentrations in a street canyon. *Atmospheric Environment* 41 (10), 2145–2155.
- Pakkanen, T., Kerminen, V., Korhonen, C., Hillamo, R., Aarino, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001. Urban and rural ultrafine ($PM_{0.1}$) particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment* 35, 4593–4607.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J.M., Viana, M., 2008a. Partitioning of major and trace components in PM_{10} – $PM_{2.5}$ – PM_1 at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment* 42, 1677-1691.
- Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2008b. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Science of the Total Environment* 407, 527-540.
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Cristina, R., Querol, X., Alastuey, A., and Viana, M., 2010. Variability of particle number, black carbon and PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 levels and speciation: influence of road traffic emissions on urban air quality. *Aerosol Science and Technology* 44, 487-499.
- Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J., 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 155, 1376–1383.
- Peters, W.L., 1973. Suelos y Ecosistemas del Trópico Húmedo. *Revista de la Facultad de Agronomía, Universidad del Zulia (LUZ)* 2(3), 69-85.
- Petzold, A., Schönlinner, M., 2004. Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science* 35, 421-441.
- Pey, J., Querol, X., de la Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Gangoiti, G., Sánchez de la Campa, A., Alados-Arboledas, L., Sorribas, M., Pio, C., Cachorro, V. Piñeiro, M., López-Mahía, P., García-Gacio, D., 2008a.

- Characterization of a long range transport pollution episode affecting PM in SW Spain. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1158-1171.
- Pey, J., Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., 2008b. Variations of urban aerosols in the western Mediterranean. *Atmospheric Environment* 42, 9052-9062.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., 2009. Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city. *Atmospheric Environment* 43, 4407-4415.
- Pey, J., Pérez, N., Querol, X., Alastuey, A., Cusack, M., Reche, C., 2010a. Intense winter atmospheric pollution episodes affecting the Western Mediterranean. *Science of the Total Environment* 408, 1951-1959.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2010b. Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition. *Atmospheric Environment* 44, 1587-1596.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010c. Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment* 44, 4879-4890.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Pérez, N., Cusack, M., 2010d. A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations *Atmospheric Environment* 44, 5112-5121.
- Pirjola, L., 1999. Effects of the increased UV radiation and biogenic VOC emissions on the ultrafine sulphate aerosol formation. *Journal of Aerosol Science* 30, 355-367.
- Pope, C.A., Dockery, D.W., Schwartz, J., 1995a. Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation Toxicology* 7, 1-18.
- Pope, C.A., Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Clark, W., Heath, J., 1995b. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 151, 669-674.
- Pope, C.A., Burnet, R., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* 287 (9), 1132-1141.
- Pósfai, M., 2003. Atmospheric mineralogy: the properties of individual aerosol particles in the troposphere. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 26-A, 3-4.

- Pósfai, M., Molnár, A., 2000. Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. In *Environmental Mineralogy*. Edited by David J. Vaughan and Roy A. Wogelius, pp434.
- Price, C., Penner, J., Prather, M., 1997a. NO_x from lightning: 1.Global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research* 102, 5929-5941.
- Price, C., Penner, J., Prather, M., 1997b. NO_x from lightning: 2.Constraintis from the global atmospheric electric circuit. *Journal of Geophysical Research* 102, 5943-5951.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the NIMBUS7 TOMS absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics* 40 (1), 2-1:2-27.
- Putaud, J-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mialopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodríguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban,rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
- Puustinen, A., Hämeri, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., De Hartog, J., Meliefste, K., Ten Brink, H., Kos, G., Katsouyanni, K., Karakatsani, A., Kotronarou, A., Kavouras, I., Meddings, C., Thomas, S., Harrison, R., Ayres, J.G., Van der Zee, S., Hoek, G., 2007. Spatial variation of particle number and mass over four European cities. *Atmospheric Environment* 41, 6622-6636.
- Qian, S., Sakurai, H., McMurry, P.H., 2007. Characteristics of regional nucleation events in urban East St. Louis. *Atmospheric Environment* 41, 4119-4127.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Palau, J.L., 1999. Daily evolution of sulphate aerosols in a rural area, northeastern

- Spain-elucidation of an atmospheric reservoir effect. *Environmental Pollution* 105, 397-407.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004a. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science* 35, 1151-1172.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004b. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334-335, 359-376.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004c. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez, S., Cristóbal, A., Jiménez, S., Pallarés, M., De la Rosa, J., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, I., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas E., 2006. Material particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes. *Atmospheric particulate matter in Spain: Levels, composition and source origin*. Edita Ministerio de Medio Ambiente, N.I.P.O.: 310-06-107-8; Depósito legal: M.40.716.2006; 82 pp.
- Querol, X., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J.V., Artiñano, B., 2007a. Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. *Atmospheric Environment* 41, 1026-1040.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Artínano, B., Salvador, P., Garcia Dos Santos, S., Fernandez-Patier, R., Moreno Grau, S., Negral, L., Minguillon, M.C., Monfort,

- E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaria, J.M., Zabalza, J., 2007b. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Partier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964–3979.
- Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous., 2009. African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmospheric Environment* 43, 4266-4277.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H, Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240.
- Ramos, P., 1991. Climatología de Huelva (1961-1990). Instituto Nacional de Meteorología, Centro Meteorológico territorial de Andalucía Occidental, 15pp.
- Reche C, Querol X, Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. Variability of levels of PM, black carbon and particle number concentration in selected European cities. *Atmospheric Chemistry Physics Discussions* 11, 8665-8717.
- Riviera-Carpio, C.A., Corrigan, C.E., Novakov, T., Penner, J.E., Rogers, C.F., Chow, J.C., 1996. Derivation of contributions of sulphate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 101, 19483-19493.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contribution to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35(14), 2433-2447.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2002. Origin of high summer PM₁₀ and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3101-3112.

- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Mantilla, E., 2003. Events Affecting Levels and Seasonal Evolution of Airborne Particulate Matter Concentrations in the Western Mediterranean. *Environmental Science and Technology* 37, 216-222.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C.R., 2004. Comparative PM₁₀–PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment* 328, 95-113.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J-P., Martins-Dos Santos, S., de Roselli, D., 2005. Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy—relationship to air quality monitoring. *Atmospheric Environment* 39, 6734-6746.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., Querol, X., Alastuey, A., Herrera, F., 2006. Monitorización de la contaminación por partículas derivadas del tráfico rodado en redes de calidad del aire: partículas-ultrafinas y black-carbon versus PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀. Conferencia Invitada. V Seminario de Calidad del Aire en España. Santander-España. 16-18 Octubre 2006.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., Dell’Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Kin-Fai, H., Harrison, R.M., Tardivo, R., Scarnato, B., & Gianelle, V., 2007. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona & London. *Atmospheric Chemistry Physics* 7, 2217-2232.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. The contributions of ‘minimum primary emissions’ and ‘new particle formation enhancements’ to the particle number concentration in urban air. *Journal of Aerosol Science* 38, 1207-1219.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., González, Y., Ramos, R., Romero, P.M., Pérez, N., Querol, X., Alastuey, A., 2008. Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, PM₁, PM_{2.5} and PM_{2.5–10} concentrations in a coastal city. *Atmospheric Environment* 42, 6523-6534.
- Rodríguez, S., González, Y., Cuevas, E., Ramos, R., Romero, M., Abreu-Afonso, J., Redondas, A., 2009. Atmospheric nanoparticle observations in the low free troposphere during upward orographic flows at Izaña Mountain Observatory. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 6319-6335.
- Rodríguez, S., Alastuey, A., Alonso-Pérez, S., Querol, X., Cuevas, E., Abreu-Afonso, J., Viana, M., Pandolfi, M., de la Rosa, J., 2011. Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 11, 8841-8892.

- Roelle, P.A., Aneja, V.P., Gay, B., Geron, C. Pierce, T, 2001. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils. *Atmospheric Environment* 35, 115-124.
- Rönkkö, T., Virtanenm A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M., Pirjola, L., 2007. Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. *Environmental Science and Technology* 41, 6384-6389.
- Rose, D., Wener, B., Ketzel, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., Wiedensohler, A., 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1021-1031.
- Rosenfeld, D., 2000. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science* 287, 1793-1796.
- Ruuskanen, J., Tuch, Th., Ten Brink, H., Peters, A., Khlystov, A., Mirme, A., Kos, G. P. A., Brunekreef, H. E., Wichmann, H. E., Buzorius, G., Vallius, M., Kreyling, W. G., Pekkanen, J., 2001. Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities. *Atmospheric Environment* 35, 3729-3738.
- Salvador, P., Artíñano, B., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment* 38, 435-447.
- Salvador, P., Artíñano, B., Querol, X., Alastuey, A., 2008. A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterise long-range transport episodes of particulate matter: The Madrid air basin, a case study. *Science of the Total Environment* 390, 495-506.
- Salvador, P., Artíñano, B., Viana, M.M., Querol, X., Alastuey, A., 2011. Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5} across Madrid metropolitan area in 1999-2008. *Procedia Environmental Sciences* 4, 198-208.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM₁₀ in the Huelva region, Southwestern Spain, *Environmental Research* 103, 305-316.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Sánchez-Rodas, D., Oliveira, V., Alastuey, A., Querol, X., Gómez Ariza, J.L., 2008. Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter. *Atmospheric Environment* 42, 6487-6495.
- Sánchez de la Campa, A.M., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., González-Castanedo, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research* 109, 671-681.
- Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Oliveira, V., Gómez-Ariza, J.L., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Arsenic speciation of atmospheric

- particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 66, 1485-1493.
- Schauer, J.J., Lough, G.C, Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T. and Park, J.-S., 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles, Health Effects Institute.
- Schwartz J., 1994. What are people dying of on high air pollution days? *Environmental Research*, 64, 26-35.
- Seaton, A., MacNee, N., Donaldson, K., Godden, D., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345, 176-178.
- Second Position Paper on Particulate Matter. CAFE working group on particulate matter, 2004. Accessed on 20.12.04.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc., pp 1323.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. John Wiley, New York, 1203 pp.
- Shi, J.P., Khan, A.A., Harrison, R.M., 1999. Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere. *Science of the Total Environment* 235, 51-64.
- Shi, J.P., Evans, D.E., Khan, A.A., Harrison, R.M., 2001. Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 35, 1193-1202.
- Sioutas, C., Delfino, R.J., Singh, M., 2005. Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFPs) and implications in epidemiologic research. *Environmental Health Perspectives* 113 (8), 947-955.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R.L., Hyvärinen, A.P., Lihavainen, H., Kulmala, M., 2010. The Role of Sulphuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science* 327, 1234-1246.
- Sorribas, M., de la Morena, B.A., Wehner, B., López, J.F., Prats, N., Mogo, S., Wiedensohler, A., Cachorro, V.E., 2011. On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at El Arenosillo Station (SW-Spain). *Atmospheric Chemistry a Physics Discussions* 11, 3813-3856.
- Stanier, C.O., Khlystov, A.Y., and Pandis, S.N., 2004. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment* 38, 3275-3284.

- Sun, Q., Wang, A., Jin, X., Natanzon, A., Duquaine, D., Brook, R.D., Aguinaldo, J.G.S., Fayad, Z.A., Fuster, V., Lippman, M., Chen, L.C., Rajagopalan, S., 2005. Long-term Air Pollution Exposure and Acceleration of Atherosclerosis and Vascular Inflammation in an Animal Model. *JAMA* 294, 3003-3010.
- Thomas, S., Morawska, L., 2002. Size selected particles in an urban atmosphere in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 36 (26), 4277–4288.
- Thurston, G.D. and Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9-25.
- Toon, O.B., 2000. How pollution suppresses rain. *Science* 287, 1763-1765.
- UNECE Air Convention, 2011. UNECE's Air Pollution Convention to reduce black carbon emissions. United Nations, Economic Commission for Europe 421, 18-22 April 2011.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J-P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H-C., Harrison, R.M., Hüglin, C., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wählin, P., 2004. A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2561-2577.
- Van Dinh, P., Lacaux, J.P., Serpolay, R., 1994. Cloud-active particles from African savanna combustion experiments. *Atmospheric Research*, 31, 41-58.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5861-5875.
- Viana, M., Pérez, C., Querol, X., Alastuey, A., Nickovic, S., Baldasano, J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain) *Atmospheric Environment* 39, 5343-5361.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., 2006a. Chemical characterisation of PM episodes in NE Spain. *Chemosphere* 62, 947-956.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., Večeřa, Z., 2006b. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment* 40, 2180-2193.

- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M.D., Fernández Patier, R., 2009. Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping. *Environmental Science and Technology* 43, 7472-7477.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Fujita, E.M., 2001. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35, 1567-1584.
- WBG, 2000. Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: toward cleaner production. The World Bank Group.
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., Wiedensohler, A., 2002. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* 36, 2215–2223.
- Wehner, B., Wiedensohler, A., 2003. Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 867-879.
- Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1990. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment* 24A, 1231-1246.
- Whichmann, H.E., Peters, A., 2000. Epidemiological evidence on the effects of ultrafine particle exposure. *The Philosophical Transactions of the Royal Society A* 358, 2751-2769.
- WHO, 2003. World Health Organization. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen oxides. Bonn, Germany 2003. <http://www.euro.who.int/document/e79097.pdf>.
- WHO, 2005. Air Quality Guidelines Global Update. <http://www.euro.who.int/Document/E90038.pdf>.
- WHO, Regional Office for Europe, 2006. Regional risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization.
- Woo, K.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H., McMurry, P.H., 2001a. Measurement of Atlanta aerosol size distributions: observation of ultrafine particle events. *Aerosol Science and Technology* 34 (1), 75–87.
- Woo, K.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H., Wilson, W.E., 2001b. Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. *Aerosol Science and Technology* 34 (1), 57–65.

- Ye, S.-H., Zhou, W., Song, J., Peng, B.-C., Yuan, D., Lu, Y.-M., Qi, P.-P., 1999. Toxicity and health effects of vehicle emissions in Shanghai. *Atmospheric Environment* 34, 419–429.
- Yu, J., Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flangan, R.C., Seinfeld, J.H., Blanchard, P., 1999. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmosphere. *Geophysical Research Letters* 26, 1145-1148.
- Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T., Molina, M. J., 2004b. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids, *Science* 304, 1487-1490.

Publicaciones

Artículos publicados como resultado del trabajo

Fernández-Camacho, R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research* 96, 590-601.

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2010. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 9615-9630.

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Garcia-Orellana, I., Nava, S. Source apportionment of ultrafine particles in Huelva industrial city. Enviado a *Atmospheric Environment*.

Otras publicaciones

Mogo, S., Cachorro, V.E., Sorbías, M., de Frutos A., Fernández, R., 2005. Measurements of continuous spectra of atmospheric absorption coefficients from UV to NIR via optical method. *Geophysical Research Letters* 32, L13811, doi:10.1029/2005GL022938.

Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pio, C., 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain, *Atmospheric Research* 96, 633-644.

De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Stein, A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain), *Atmospheric Environment* 44, 4595-4605.

Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Stein, A.F., Ramos, J.L., Rodríguez, S., García Orellana, I., Nava, S. Levels and chemical composition of PM in a city near a large Cu-smelter in Spain, 2011. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1276-1287.

Reche C, Querol X, Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. Variability of levels of PM, black carbon and particle number concentration in selected European cities. *Atmospheric Chemistry Physics Discussions* 11, 8665-8717.

Contribuciones a congresos

PM10-PM2.5 Geochemistry and apportionment analysis in Huelva, South-Western Spain. Poster, Semana de la Ciencia y Tecnología, Universidad de Huelva, 8 al 12 de Noviembre de 2004.

Mineralogical characterisation of TPS by SEM in Huelva (Spain). Poster, Semana de la Ciencia y Tecnología, Universidad de Huelva, 8 al 12 de Noviembre de 2004.

Estudio de los parámetros físico-químicos de la contaminación por aerosoles en Huelva. Poster, Semana de la Ciencia y Tecnología, Universidad de Huelva, 8 al 12 de Noviembre de 2004.

Characterization of levels and chemical composition in PM10 and PM2.5 in an urban background near a copper smelting (Huelva). R. Fernández Camacho, J.D. de la Rosa, Ana M. Sánchez de la Campa, A. Alastuey, X. Querol. Poster presentation. European Aerosol Conference 24-29 Agosto 2008, Thessaloniki, Grecia.

Cycles and origin of ultrafine and black carbon particles in Huelva city (SW Spain). R. Fernández Camacho, S. Rodríguez, J.D. de la Rosa, Ana M. Sánchez de la Campa. Poster presentation. Goldschmidt, 21-26 Junio 2009, Davos, Suiza.

Geochemical map for major and trace elements in PM10 of Andalusia (South of Spain). J. de la Rosa, A. Alastuey, X. Querol, J.L. Ramos, Y. Gonzalez-Castanedo, Ana M. Sánchez De La Campa, R. Fernández-Camacho, J. Contreras, F. Godoy and A. Lozano. Poster presentation. Goldschmidt, 21-26 Junio 2009, Davos, Suiza.

10 years of Arsenic in atmospheric particles in Southwestern of Spain. A.M. Sánchez de la Campa, J. De La Rosa, A. Alastuey, X. Querol, J.L. Ramos, Y. Gonzalez-Castanedo, R. Fernández-Camacho, S. Rodríguez, D. Sánchez-Rodas, A. Stein and I. García Orellana. Poster presentation. Goldschmidt, 21-26 Junio 2009, Davos, Suiza.

Urban air quality impairment by nanoparticles emissions in Huelva city (SW Spain). R. Fernández Camacho, S. Rodríguez, J.D. De La Rosa. Science and Technology for Environmental Protection, 20th SETAC Europe Annual Meeting, 23-27 Mayo 2010, Seville, Spain.

Geochemistry of Atmospheric Aerosols in Andalusia (Southern Spain). J.D. de la Rosa, A.M. Sánchez de la Campa, A. Alastuey, X. Querol, J.L. Ramos, Y. González-Castanedo, R. Fernández-Camacho, S. Rodríguez, J. Contreras, F. Godoy, A. Lozano. IV Reunión Española de Ciencia y Tecnología de Aerosoles (RECTA), 28-30 Junio 2010, Granada, España.

Contribución de Fuentes de Contaminantes Atmosféricos en PM10 de Andalucía (Sur de España). A.M. Sánchez de la Campa, J.D. de la Rosa, R. Fernández-Camacho, Y. González-Castanedo, Y. Wang, X. Querol, A. Alastuey y J.L. Ramos. IV Reunión Española de Ciencia y Tecnología de Aerosoles (RECTA), 28-30 Junio 2010, Granada, España.

Sources of ultrafine particles in Huelva industrial city. R. Fernández-Camacho, S. Rodríguez, J. de la Rosa. International Aerosol Conference (IAC), 29 Agosto- 3 Septiembre 2010, Helsinki, Finlandia.

Sources apportionment at atmospheric pollution in PM10 of Andalusia (South Spain). A.M. Sánchez de la Campa, J.D. de la Rosa, R. Fernández-Camacho, Y. González-Castanedo, Y. Wang, X. Querol, A. Alastuey, and J.L. Ramos. International Aerosol Conference (IAC), 29 Agosto- 3 Septiembre 2010, Helsinki, Finlandia.

Ultrafine particles ambient air pollution in an industrial area in Southwest Europe: a fuzzy logic qualitative model. R. Fernández-Camacho, Ana M. Sánchez de la Campa, J. Aroba, J.D. de la Rosa, F. Gomez-Bravo, S. Rodríguez. V Reunión

Española de Ciencia y Tecnología de Aerosoles (RECTA), 27-29 Junio 2011,
Ciemat, Madrid, España.



Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain

R. Fernández-Camacho ^{a,*}, J. de la Rosa ^a, A.M. Sánchez de la Campa ^{a,b}, Y. González-Castanedo ^c, A. Alastuey ^d, X. Querol ^d, S. Rodríguez ^a

^a Associate Unit CSIC—University of Huelva “Atmospheric Pollution,” University of Huelva, University Campus El Carmen, E21071 Huelva, Spain

^b Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/ Profesor Albareda 1, E18008 Granada, Spain

^c Institute of Environmental Assessment and Water Research, IDAEA, CSIC, C/ Jordi Girona 18-26, E08034 Barcelona, Spain

^d Atmospheric Optics Group, Valladolid University, Faculty of Sciences, E47071 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 October 2009

Received in revised form 20 January 2010

Accepted 28 January 2010

Keywords:

Urban aerosol

Arsenic

Cu-smelter

Source contribution

ABSTRACT

In this study, we present the levels and chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from an urban background monitoring station to assess the impact of Cu-smelter emission plumes on the city of Huelva (south-western Spain).

High concentrations of arsenic were measured in PM₁₀ in 2005 (10.59 ng m^{−3}), compared to 2004 (4.67 ng m^{−3}), which was higher than the target value proposed by the EU as a recommended average value (6 ng m^{−3} in PM₁₀, European Commission, 2004). The PM_{2.5} arsenic fraction made up 85% of the total PM₁₀ arsenic fraction. The increase in As concentration is synchronic with other metals such as Cu, Zn, Se and Bi, and is around 3–5 times higher than at other sites in Spain.

The source relating to Cu-smelter emissions accounted for 8% of the bulk mass (3.2 μg PM₁₀ m^{−3}). Although this source is one of the minor contributions to total PM₁₀, most heavy metals of environmental interest (As, Se, Bi, Cu, Zn...) are included in it.

Three meteorological scenarios were differentiated during episodes of Cu-smelter emission plumes impacting the city of Huelva, coinciding with third-quadrant wind directions. High concentrations of SO₂ and metals in the urban environment air are tracers of the impact of Cu-smelter emission plumes.

The methodology used in this study can help in air quality management, and can be used to support strategic plans to reduce the metal emissions from Cu-smelters in order to meet European Directives (e.g. EU, 1999; EU, 2004).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cu-smelters are one of the most significant pollution sources of SO₂ and heavy metals in the atmosphere (Gidhagen et al., 2002; Beavington et al., 2004; Carn et al., 2007). Blister copper is extracted from ore (polymetallic sulphide) by means of a fusion process, when sulphur, iron, copper, arsenic and other metals can be released into the atmosphere.

Arsenic is one of the most toxic elements affecting human health released by Cu-smelter factories (Barcan, 2002; Hedberg et al., 2005; Boyd et al., 2009). As toxicity is dependent on chemical form (the soluble inorganic species are more toxic than the organic species) and oxidation state (the inorganic As (III) species are more toxic than the inorganic As (V) species), among other factors (Mandal and Suzuki, 2002).

Arsenic is recognised to be a carcinogenic element (International Agency for Research on Cancer, 2004), which produces different kinds of cancer such as skin, lung and urinary bladder cancer (Englyst et al., 2001; Cantor and Lubin,

* Corresponding author.

E-mail address: rocio.fernandez@dgeo.uhu.es (R. Fernández-Camacho).

2007). In addition, previous studies have shown that arsenic exposure causes other adverse health effects such as diabetes mellitus and hypertension (Chen et al., 2007; Coronado-González et al., 2007), respiratory and cardiovascular effects, reproductive and mutagenic effects among others (e.g. Mandal and Suzuki, 2002).

We present the results of a study of the levels and chemical characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban background monitoring station in 2004–2005 in order to assess the impact of Cu-smelter emission plumes on the city of Huelva.

The Cu-smelter near the city of Huelva is the largest producer in Spain, the second in Europe and the seventh largest factory in the world with 3.2×10^6 tonnes Cu/year (Khokhar et al., 2008).

The Spanish Atlas of Mortality (Benach et al., 2003) and other studies of the highest mortality areas in Spain declare the south-west of Andalusia to be the area with the highest risk of death, emphasizing the provinces of Huelva, Seville and Cadiz (Benach et al., 2004).

Since 2002, several studies focusing on the physical and chemical characterization of TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} have been carried out in both urban background (Huelva) and rural (Paterna and Trigueros) monitoring stations (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007, 2008; Sánchez-Rodas et al., 2007). The results compared with other cities in Spain (Querol et al., 2004a,b; Moreno et al., 2006) show relatively higher concentrations of As, Cu, Zn, and Pb in TSP and PM₁₀ derived mainly from the copper industry located in the surroundings. In this area, the health effects of arsenic could be related with the inhalation of As rich secondary particles (Sánchez de la Campa et al., 2008).

The results obtained in this study are crucial to making decisions on air quality management in government and environment departments, and can be used to reduce the concentrations of heavy metals in the air in order to meet European Directives (e.g. EU, 1999, 2004).

2. The study area

The city of Huelva (around 160,000 inhabitants) is located in the south-western part of the autonomous region of Andalusia (Spain) (Fig. 1). The city lies on the Odiel and Tinto rivers, which define the estuary known as the Ría of Huelva on the Atlantic coast.

This area has a dry Atlantic–Iberian climate with very dry summers (around 520 mm/year and 35 mm as a mean for the June–September period). The main wind directions are NW, SW and NE with frequencies from 22% to 28%. These are due to the prevalence of the breeze circulation adapted to the estuarine topography (NW–Odiel and NE–Tinto valleys). Minor wind modes (<8%) with N, W and E components are also present. Winds with an Atlantic component (W) occur during the month of January, and are associated with low-pressure systems and high rainfall.

A Cu-smelter factory has been located near the city of Huelva since 1965, when a large Industrialization Project (chemical and petrochemical) was developed. The Cu-smelter factory was placed 1.5 km to the south of Punta del Sebo Industrial Estate. Cu production is 1.0×10^5 tonnes Cu/year from imported sulphides. SO₂, H₂SO₄, As, Sb, Pb, Zn, Sn and

other metals may be emitted into the atmosphere in significant amounts by this process (European Pollutant Emission Register, EPER: <http://eper.eea.europa.eu/eper/>).

In the Punta del Sebo Industrial Estate, other factories produce phosphoric acid and various phosphate products. The accumulated production is around 9.2×10^5 tonnes/year of NH₄⁺ and Na phosphates, phosphoric acid, sulphuric acid and sodium silicate. The slurry waste (high in PO₄³⁻, F⁻, SO₄²⁻, Fe³⁺ and Cu²⁺) arising from the activities of these factories (mainly from the production of sulphuric and phosphoric acids) is dumped in large disposal sites (3 km²) close to the eastern edge of the city of Huelva (Fig. 1).

Another Petrochemical Estate (Nuevo Puerto) is located 4 km S-SE from the city of Huelva. The complex produces 2.0×10^6 tonnes/year of products including fuel oil, naphtha, gas oil, gasoline, methylamine, phenol and acetone. Relatively high hydrocarbon, SO₂, NO_x, NH₃, Ni and V atmospheric emissions may be expected from these industrial activities (see the European Pollutant Emission Register).

The wide variety of emission sources, the proximity of the industrial estates to the city of Huelva and the coastal location of the two southern industrial areas are responsible for the frequent impact of industrial emissions plumes on the city of Huelva (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2008). Diurnal inland breeze often transport emission plumes towards the city (Sánchez de la Campa et al., 2007).

The city of Huelva is also affected by natural PM contributions such as the North African dust outbreaks, which produce a generalized increase in mass levels of particulate matter. The annual frequency of this natural phenomenon is ca. 19% of days in southern Spain (Sánchez de la Campa et al., 2007).

3. Methodology

3.1. Sampling and measurements

During 2004 and 2005, monitoring and sampling of pollutant gases and atmospheric particulate matter were performed at the University Campus urban background monitoring station (Fig. 1), which belongs to the air quality monitoring network of the Autonomous Government of Andalusia.

The University Campus monitoring station is equipped with automatic instrumentation to measure pollutant gases such as SO₂, CO, NO_x and O₃, and PM₁₀ levels (Beta attenuation), which can be used as tracers of possible episodes of local contamination. Moreover, levels of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ were monitored in real time by means of a GRIMM 1107 LASER Spectrometer. Automatic PM measurements were compared with the levels obtained simultaneously by means of high-volume gravimetric methods.

PM₁₀ sampling was performed using Graseby Andersen reference high-volume captors (EN12341 reference methods, $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), sampled at a rate of one 24-hr sample per week. Also, MCV high-volume captors (CAVF-PM1025, $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) equipped with a PM_{2.5} inlet were used, at a rate of one 24-hr sample per week. In both cases, a one-day-moving strategy was applied to sample all days of the week proportionally. PM

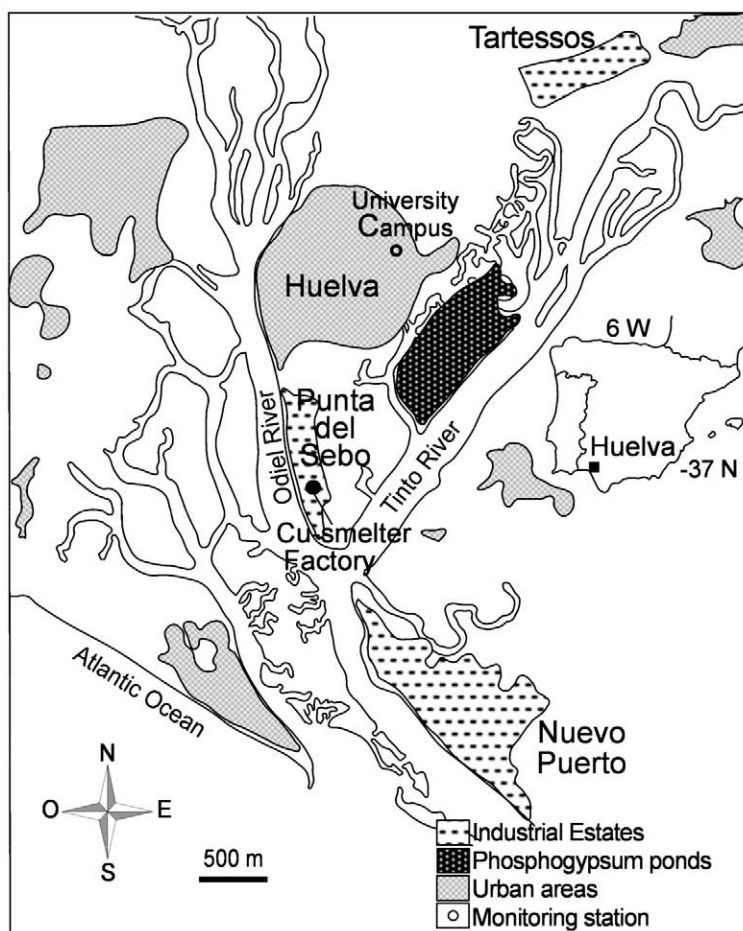


Fig. 1. Schematic map of Huelva.

fractions were collected in QF20 Schleicher and Schuell quartz microfiber filters.

3.2. Treatment of the samples and analysis

PM₁₀ and PM_{2.5} levels (PM mass concentrations) from filters collected at the University Campus monitoring station were obtained by weighing the filters using standard procedures.

Chemical analysis procedures mean multi-techniques (ICP-OES, ICP-MS, Ion Chromatography and Elemental Analysis) and multi-element determinations.

One half of each filter was digested using strong inorganic acid (2.5 ml HNO₃; 5 ml HF; 2.5 ml HClO₄; Querol et al., 2001). Determinations of the contents of major and trace elements in the resulting digestion were performed by means of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) respectively (Querol et al., 1999). Blank field filters were used for every stock purchased for sampling, and fractions of the blank filters were analyzed in the same batches of their respective filter samples. The corresponding blank concentrations were subtracted for each sample. For analysis control, 0.05 g of the reference material NIST 1633b (fly ash) was added to a fraction of a blank filter to check the

accuracy of the chemical analysis. For most elements, average precision and accuracy are lower than the typical analytical errors (3–5% and <10% for ICP-OES and ICP-MS, respectively).

Soluble ion concentrations (sulphate, nitrate, chloride and ammonium) were analyzed by Ion Chromatography. Previously, a soluble fraction of one quarter of each filter was extracted with distilled water at 60 °C. Finally, the remaining 1/4 of each filter was used to determine the total C content with a LECO SC-144 DR instrument.

Indirect concentrations of some compounds were calculated. The silica and carbonate content was determined by stoichiometry from the content of Ca, Mg and Al, on the basis of former experimental equations by Querol et al. (2001): $3\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2$; $1.5\text{Ca} + 2.5\text{Mg} = \text{CO}_3^{2-}$. The levels of C_{non-mineral} (or organic “OC” plus elemental carbon “EC”) and SO_4^{2-} _{non-marine} were obtained by subtracting the C_{carbonate} from the direct C_{total} determinations and the SO_4^{2-} _{marine} (indirectly determined by stoichiometry from the soluble Na levels).

The chemical components of the PM were grouped into four principal compounds: (a) Crustal or Mineral Matter (the sum of Al₂O₃, SiO₂, CO₃²⁻, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ti and P); (b) Marine Component (the sum of Cl⁻ and Na⁺); (c) Organic Matter and Elemental Carbon, OM + EC; and (d) Secondary Inorganic Aerosols, SIA (the sum of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺).

3.3. Air mass origin

In order to assess the origin of air masses influencing the monitoring station and to differentiate natural and anthropogenic sources, a protocol composed of several stages was used (Escudero et al., 2005): (a) Determination of daily 5-day isentropic back trajectories (starting at 12 h, at 750, 1500 and 2500 m agl, 6-hr step) using the HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model (Draxler, 1994); (b) TOMS maps of the UV-radiation absorbing aerosol index (maps representing the vertical integrated dust load; NASA, Herman et al., 1997); (c) SKIRON simulations for dust load distribution over the Southern EU (maps representing the vertical integrated dust load, Kallos et al., 1997); (d) Satellite images from the SeaWiFS-NASA Project (McClain et al., 1998) where the desert dust plumes are frequently evident; and (e) NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System) includes global, 5-day forecasts of dust, smoke and sulphate aerosols as well as comparison with satellite analyses.

4. Results and discussion

4.1. Particulate matter levels and contaminant gases

Fig. 2 represents a time series of daily concentrations of pollutant gases. The concentrations of NO_x and O_3 display a seasonal trend, with maximum levels in summer for O_3 and maximum levels in winter for NO_x (Fig. 2a). SO_2 displays a zig-zag pattern (Fig. 2a), recording mainly the impact of the emissions of the Cu-smelter factory on the city of Huelva.

Annual mean concentrations of contaminant gases are low (NO_2 : 15 and $9 \mu\text{g m}^{-3}$; SO_2 : 5 and $7 \mu\text{g m}^{-3}$; and O_3 : 55 and $62 \mu\text{g m}^{-3}$ in 2004 and 2005, respectively) (Table 1).

Maximum levels of SO_2 (around $150 \mu\text{g m}^{-3}$) last several hours and under the influence of a 3rd quadrant trade wind.

A times series of corrected PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ daily average values are presented in Fig. 2b. Peak levels of particulate matter were recorded in the summer months and February and March. The highest levels of PM_{10} were measured in the summer of 2004, and may be attributed to the impact of Saharan dust outbreaks. In February 2004, maximum levels of PM occur simultaneous with high concentrations of SO_2 , most likely associated with an anthropogenic origin related to the industrial emissions of Cu-smelters.

Between 2004 and 2005, a total of 168 days exceeded the daily limit for 2005 of $50 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ established by the 1999/30/CE EU Directive (EU, 1999). These exceedances have been explained by two principal origins: (a) North African dust air mass outbreaks (45%), and (b) impact from Cu-smelter emissions (55%). The exceedances of the daily limit due to outbreak episodes of dust from North African deserts occurred in February and March and during the summer months, while those which are attributed to anthropogenic reasons related mainly to Cu-smelter emissions, were registered in spring, June–September and November–December (winter months).

In order to assess the influence of Cu-smelter emissions, we present a wind rose diagram with the PM_{10} and SO_2 concentrations for each wind direction during the study period (Fig. 3). The highest PM_{10} and SO_2 concentrations are recorded when the wind blows from the SW, coinciding with the Cu-smelter location (Fig. 1). Moreover, PM_{10} exhibits a second wind direction (NW) associated with the road-traffic intensity (in that direction is localized one of the most important road near the city).

Annual mean levels of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ were $40 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ and $25 \mu\text{g PM}_{2.5} \text{ m}^{-3}$ in 2004 and $37 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ and $20 \mu\text{g PM}_{2.5} \text{ m}^{-3}$ in 2005 (Table 1). The former coincides with

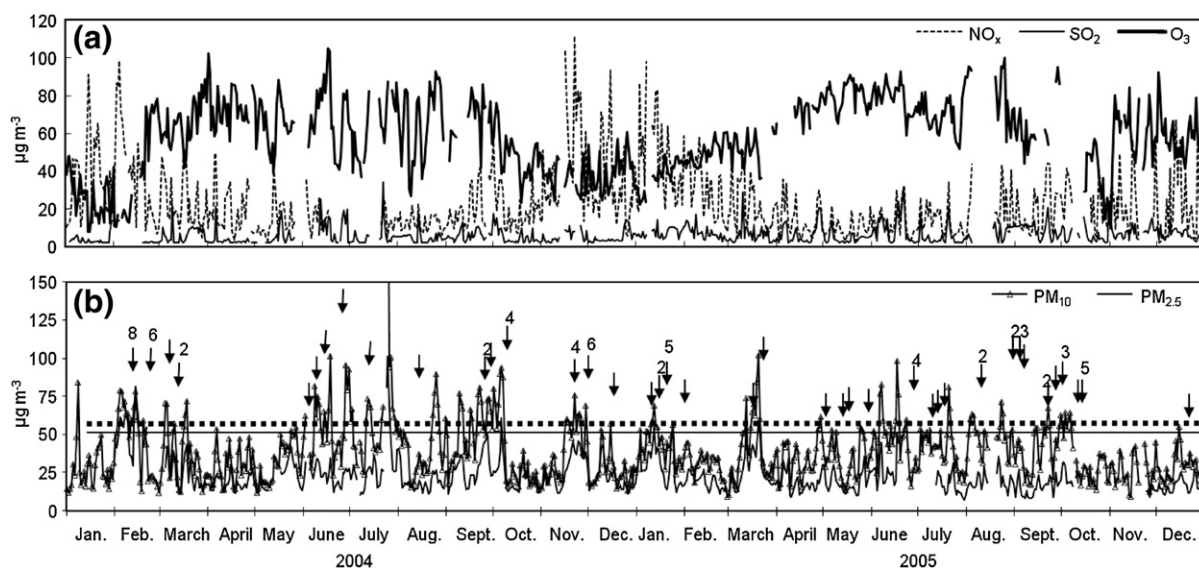


Fig. 2. a) Time series of NO_x , SO_2 and O_3 daily levels recorded at the University Campus monitoring station during 2004 and 2005. b) Time series of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ daily levels recorded at the University Campus monitoring station during 2004 and 2005. Daily limits for 2004 ($55 \mu\text{g m}^{-3}$, dotted line), and 2005 ($50 \mu\text{g m}^{-3}$, solid line) are represented. Black arrows, exceedances of the daily limit, established for 2005, which may be attributed to anthropogenic causes. Number of days of each event is indicated at the top of the arrow.

Table 1

Mean monthly levels of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ ($\mu\text{g m}^{-3}$) and exceedances of the daily limit value in the University Campus monitoring station during 2004 and 2005 ($n > 50$). As well, exceedances originated by Saharan dust outbreaks are shown ($N > 50$ Sah).

2004				Beta		GRIMM		$n > 50$	$N > 50$ Sah
$\mu\text{g m}^{-3}$	NO ₂	SO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁		
January	18	4	27	28	28	ND	ND	1	1
February	20	5	41	43	57	53	42	16	1
March	17	6	65	36	36	24	15	8	6
April	15	3	74	29	30	18	13	1	1
May	10	5	65	30	32	22	16	3	2
June	13	10	70	46	56	24	16	13	9
July	11	6	63	66	68	30	20	17	14
August	8	5	65	35	41	19	12	8	7
September	13	6	68	47	52	27	19	16	9
October	11	5	48	45	36	22	14	7	7
November	22	5	36	47	41	28	21	11	1
December	16	5	40	28	26	20	14	2	1
Annual mean	15	5	55	40	40	25	17	103	59
2005				Beta		GRIMM		$n > 50$	$N > 50$ Sah
$\mu\text{g m}^{-3}$	NO ₂	SO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁		
January	19	7	37	42	43	29	22	9	0
February	14	7	50	27	30	19	13	0	0
March	10	6	52	53	40	27	17	10	7
April	5	7	73	33	34	18	12	3	1
May	4	4	80	35	33	19	12	5	2
June	8	10	79	41	47	27	19	12	3
July	7	5	70	40	40	16	11	6	2
August	12	7	81	47	49	20	13	13	2
September	9	9	63	39	40	15	10	0	0
October	8	6	37	32	33	ND	ND	5	0
November	7	8	60	27	26	ND	ND	0	0
December	5	7	59	26	28	16	11	1	0
Annual mean	9	7	62	36	37	20	14	64	17

the limit proposed by the 1999/30/CE European Directive (EU, 1999) for 2005 ($40 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$).

4.2. PM₁₀ and PM_{2.5} chemical analysis

Table 2 summarizes the mean and maximum daily average levels of major and trace components in PM₁₀ and

PM_{2.5} measured at the University Campus monitoring station (Huelva) during 2004–2005. A total of 83 filters of PM₁₀ and 84 of PM_{2.5} were analyzed.

The mean daily average levels obtained using the gravimetric method were 42 and $38 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ during 2004 and 2005, respectively. These levels are similar to those calculated from the automatic measurements using LASER Spectrometer

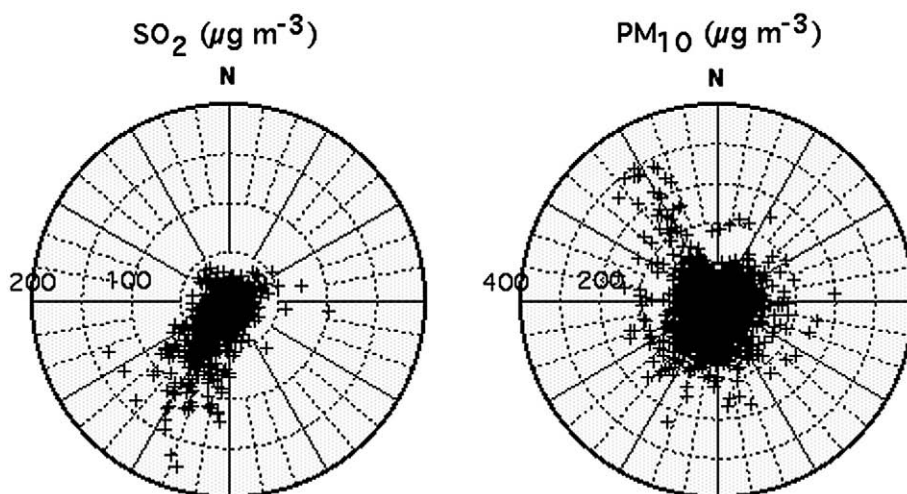


Fig. 3. Hourly mean concentrations of PM₁₀ and SO₂ for each wind direction recorded at the University Campus monitoring station during 2004–2005.

Table 2Mean and maximum daily levels of PM₁₀, PM_{2.5}, and major and trace components measured at the University Campus (Huelva) during 2004–2005.

N	2004				2005			
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀		PM _{2.5}	
	44		43		39		42	
	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max
$\mu\text{g m}^{-3}$								
PM	42	171	26	95	38	66	20	37
C _{total}	6.15	14.9	4.19	16.4	6.52	12.1	4.76	9.92
C _{org}	5.65	12.3	4.07	15.1	6.00	11.4	4.63	9.51
C _{nm}	6.77	14.7	4.89	18.1	7.20	13.6	5.56	11.4
CO ₃ ²⁻	2.52	14.9	0.60	6.50	3.46	8.17	0.67	2.36
SiO ₂	6.29	60.7	1.73	29.0	5.69	14.8	0.88	3.32
Al ₂ O ₃	2.10	20.2	0.58	9.68	1.90	4.93	0.29	1.11
Ca	1.16	5.72	0.25	2.51	1.77	4.46	0.31	1.20
K	0.49	3.33	0.22	1.66	0.47	1.35	0.17	0.80
Na	0.63	2.07	0.14	0.46	0.98	2.77	0.19	0.58
Mg	0.31	2.54	0.08	1.10	0.32	0.59	0.09	0.22
Fe	0.82	6.25	0.22	2.97	0.87	1.9	0.16	0.49
PO ₄ ³⁻	0.38	2.97	0.12	0.57	0.52	1.95	0.16	0.64
SO ₄ ²⁻	4.59	18.9	4.04	15.9	4.15	10.4	4.19	13.6
F ⁻	0.17	2.52	<0.01	<0.01	0.05	0.85	<0.01	<0.01
SO ₄ ²⁻ anthropog	4.43	18.5	4.01	15.8	3.95	10.1	4.15	13.6
SO ₄ ²⁻ marine	0.16	0.52	0.04	0.11	0.24	0.69	0.05	0.15
NO ₃ ⁻	3.16	8.32	1.59	4.71	3.45	12.0	1.68	7.88
Cl	0.92	4.23	0.29	1.23	1.07	4.51	0.31	1.38
NH ₄ ⁺	1.54	5.93	2.21	10.7	1.30	5.01	1.58	5.52
Total	31.9		16.9		33.2		16.3	
%	76.4	102	64.8	116	88.6	133	82.4	108
Not determ.	23.6	70.4	35.2	74.7	11.4	29.2	17.6	40.4
Crustal	33.0	65.3	14.3	55.5	39.1	59.2	13.5	32.0
Marine	4.85	25.5	2.10	11.0	6.96	25.1	3.21	11.3
Secondary	21.9	48.1	29.8	79.3	23.5	50.4	37.6	61.2
C nm	16.3	49.2	18.6	57.1	19.2	60.7	28.2	62.3
ng m^{-3}								
Li	0.75	5.97	0.15	3.43	0.64	1.66	0.12	0.34
Be	0.03	0.35	0.01	0.14	0.03	0.07	<0.01	0.02
Sc	0.18	1.86	0.04	0.94	0.15	0.43	0.01	0.06
Ti	151	978	42.0	571	46.7	145	16.5	39.0
V	7.01	17.4	4.57	14.9	5.63	13.83	4.48	19.4
Cr	2.56	11.8	0.88	4.78	1.94	6.44	0.28	2.37
Mn	37.1	350	3.97	52.8	10.1	33.8	3.71	10.1
Co	0.40	2.37	0.16	1.33	0.34	0.84	0.13	0.38
Ni	3.79	30.0	1.79	7.29	2.67	6.92	2.38	7.49
Cu	27.2	113	14.2	47.5	124	858	28.5	90.6
Zn	29.3	82.8	26.8	141	31.8	120	31.0	84.7
Ga	0.65	4.44	0.36	5.23	0.47	2.19	0.23	1.26
Ge	0.22	0.93	0.04	0.33	0.05	0.32	0.01	0.09
As	4.67	22.4	3.04	19.0	10.6	62.1	9.18	60.3
Se	1.19	8.75	0.78	4.93	2.33	26.6	1.55	16.9
Rb	1.76	11.3	0.57	7.28	1.54	3.52	0.42	1.18
Sr	5.93	97.1	1.34	15.7	4.16	10.4	1.06	3.27
Y	0.47	2.83	0.18	1.67	0.27	0.84	0.14	0.45
Zr	2.98	10.1	2.46	9.01	1.39	17.1	0.25	1.91
Nb	0.27	2.14	0.12	1.35	0.14	0.53	0.01	0.12
Mo	0.63	3.49	0.33	3.42	0.24	2.71	0.38	3.94
Cd	0.33	1.14	0.26	1.29	1.06	5.22	0.85	4.17
Cs	0.05	0.68	0.01	0.25	0.05	0.21	<0.01	0.04
Ba	9.01	53.1	7.75	95.8	7.16	33.4	5.02	21.2
Total REE	2.89	22.8	0.88	13.2	2.21	5.73	0.76	1.98
Ta	0.11	1.13	0.09	1.09	<0.01	0.04	<0.01	<0.01
W	0.03	0.18	<0.01	0.08	0.03	0.16	0.01	0.23
Tl	0.03	0.18	<0.01	0.13	0.11	0.52	0.08	0.49
Pb	12.7	34.0	9.57	28.7	19.3	74.0	19.4	80.4
Bi	0.37	2.10	0.20	1.70	1.27	6.55	1.08	5.88
Th	0.20	1.48	0.06	0.82	0.11	0.36	0.04	0.12
U	0.17	0.52	0.05	0.27	0.11	0.50	0.07	0.22

(40 and $37 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$, respectively). In the University Campus, PM_{10} levels are in the range of urban background monitoring stations in Spain ($30\text{--}46 \mu\text{g m}^{-3}$, Querol et al., 2004a, 2008). In addition, these values coincide with the annual mean value obtained by Sánchez de la Campa et al. (2007) ($37 \mu\text{g m}^{-3}$) in the Manuel Lois background monitoring station in the city of Huelva, between July, 2001 and June, 2002.

The crustal fraction (the sum of CO_3^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, K and Fe) is more pronounced in 2005 (39%) than 2004 (33%). These compounds are higher than the mineral fraction compounds obtained in other urban and rural background sites in the Iberian Peninsula (e.g. Monanegra, Alcobendas, and Tarragona) and the Canary Islands (Querol et al., 2004b). Crustal compounds showed high concentrations in summer due to local soil resuspension. In addition, sporadic peak concentrations of these elements were identified, especially in the summer of 2004 (Fig. 4), and were strongly correlated with Saharan dust outbreaks detected using air back-trajectory analysis, TOMS aerosol index maps and SKIRON simulations.

The marine compounds (Na, Mg, SO_4^{2-} marine, Cl) in PM_{10} have similar concentrations in 2004 (5%) and 2005 (7%) and

are in the range of coastal sites in the Iberian Peninsula (4–9%, Querol et al., 2004b).

Time series of Cl and Na levels exhibited simultaneous concentration peaks because of the high influence of marine emissions in this Atlantic coastal area, displaying a synchronic evolution during the winter period, especially in the PM_{10} time series (Fig. 4).

Secondary Inorganic Compounds (SO_4^{2-} anthropogenic, NO_3^- and NH_4^+) reached high concentrations in PM_{10} (22–23%) and $\text{PM}_{2.5}$ (30–38%). At the University Campus, most sulphate was distributed in fine grain size ($4\text{--}4.15 \mu\text{g m}^{-3}$ in $\text{PM}_{2.5}$), displaying higher concentrations than those obtained in the Manuel Lois monitoring station during 2001–2002 ($2.7\text{--}3.6 \mu\text{g m}^{-3}$; Alastuey et al., 2006).

Anthropogenic sulphate concentrations are mainly derived from SO_2 emissions, showing a seasonal evolution with a summer peak because of the higher SO_2 oxidation speed under conditions of increased sunshine (Hidy, 1994; Querol et al., 1999) (Fig. 4). In the summer time, the inland entry of sea breezes transports industrial emissions from the Cu-smelter factory across the estuary of the Odiel and Tinto rivers

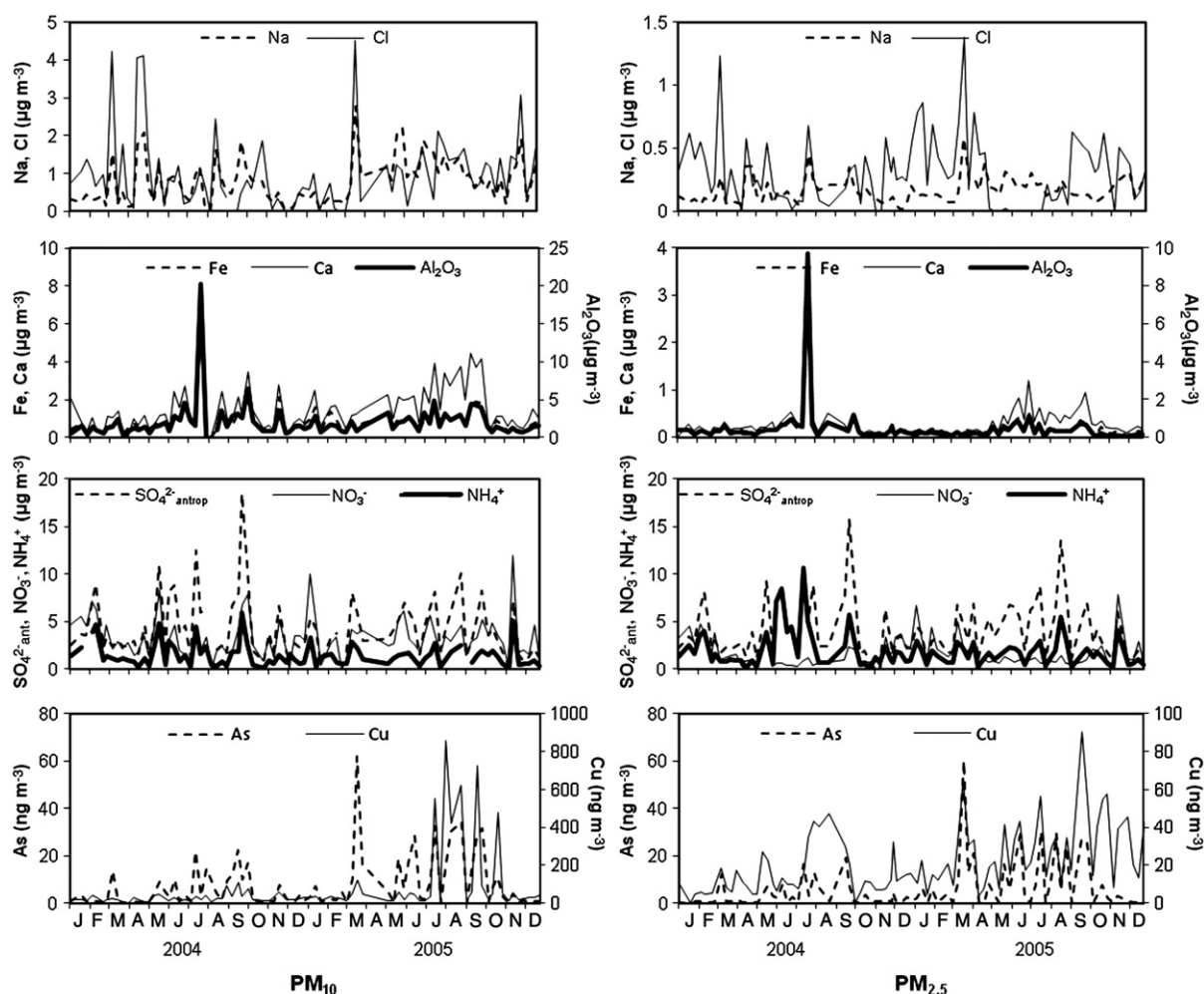


Fig. 4. Time series of levels of major and trace PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ components measured at the University Campus monitoring station during 2004–2005.

to the city of Huelva. This seasonal pattern is correlated by the high summer levels of NH_4^+ (Fig. 4).

High PO_4^{3-} concentrations were found in PM_{10} ($0.38\text{--}0.52\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$), which are derived from the phosphate fertilizer plant located near the Cu-smelter factory in Huelva.

With regard to trace metals with environmental interest, mean and maximum concentrations of As in PM_{10} were 4.67 ng m^{-3} and 22.4 ng m^{-3} for 2004, respectively. The average concentration of As in PM_{10} was lower than the target value proposed by the EU as the recommended average value (6 ng As m^{-3} in PM_{10} ; EU, 2004). However, in the year 2005, the mean concentration of As in PM_{10} was twice that (10.59 ng m^{-3}) with a maximum of 62.1 ng m^{-3} . The $\text{PM}_{2.5}$ arsenic fraction made up 85% of the total PM_{10} arsenic fraction.

The average concentrations obtained in PM_{10} in 2004 for Pb, Ni and Cd in PM_{10} were 12.7, 3.79, and 0.33 ng m^{-3} for the year. These levels are clearly lower than the limits for Pb in PM_{10} (500 ng Pb m^{-3} , 1999/30/CE) and the limits proposed by the EU for Ni and Cd (20 ng Ni m^{-3} and 5 ng Cd m^{-3} in PM_{10} ; EU, 2004). In the year 2005, the levels of Pb and Cd increased (19.26 ng m^{-3} and 1.06 ng m^{-3} respectively), whereas the levels of Ni decreased (2.67 ng m^{-3}).

Similar geochemical behaviour to As was found for Cu, Zn, Se, and Bi among others, registering high concentrations,

around 3–5 times higher than at other sites in the Iberian Peninsula (Querol et al., 2004b, 2008). These elements are clearly derived from atmospheric emissions from the Cu-smelter factory (Barcan, 2002; Boyd et al., 2009).

As and Cu did not show a clear seasonal pattern, with major and random peak concentrations associated with specific pollution episodes from the Cu-smelter factory (Fig. 4). These elements showed a parallel time trend in their evolution indicating their common origin or the fact that they are emitted by the Cu-smelter factory.

4.3. Source apportionment analysis

With the aim of obtaining a qualitative and quantitative contribution of different sources of PM, a source apportionment study was carried out by means of receptor modelling techniques, using Principal Component Analysis (PCA) followed by Multilinear Regression (Thurston and Spengler, 1985). Source identification by means of PCA was applied to the daily concentrations of the major components and trace elements in PM. In this study PCA was applied to a set of 83 PM_{10} and 85 $\text{PM}_{2.5}$ of samples using the software package STATISTICA 4.2.

Principal Component Analysis allowed to identify five main sources which contribute to PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ to be

Table 3

Results of the factor analysis carried out with the daily concentrations of PM_{10} components. Factor loadings >0.5 are in bold.

	Factor 1		Factor 2		Factor 3		Factor 4		Factor 5
	Crustal		Punta Sebo		Regional		Traffic		Marine
Al_2O_3	0.95	Bi	0.91	NH_4^+	0.90	Mn	0.87	Cl	0.83
SiO_2	0.95	As	0.89	SO_4^{2-}	0.83	Ti	0.82	Na	0.82
Ce	0.95	Pb	0.86	NO_3^-	0.80	Cr_T	0.67	Se	0.38
Sc	0.95	Cd	0.85	Ni	0.72	K	0.31	Mg	0.35
Li	0.94	PO_4^{3-}	0.71	V	0.64	Fe	0.24	PO_4^{3-}	0.28
Rb	0.93	Cu	0.69	Zn	0.29	Rb	0.17	As	0.19
La	0.93	Zn	0.68	Co	0.26	Sr	0.16	Bi	0.17
Fe	0.91	Se	0.68	Pb	0.23	NO_3^-	0.16	CO_3^{2-}	0.13
Sr	0.89	Ca	0.46	La	0.17	SiO_2	0.13	NO_3^-	0.12
Mg	0.89	V	0.40	As	0.16	Al_2O_3	0.13	Sr	0.11
Ga	0.86	Cr	0.38	Cr	0.16	Li	0.13	SO_4^{2-}	0.11
Co	0.85	CO_3^{2-}	0.36	PO_4^{3-}	0.14	Sc	0.09	SiO_2	0.05
K	0.85	Ba	0.33	Ga	0.14	Ce	0.09	Al_2O_3	0.05
CO_3^{2-}	0.84	Na	0.32	Ba	0.13	Pb	0.08	Ca	0.02
Ba	0.77	SO_4^{2-}	0.31	Bi	0.12	Co	0.07	Sc	0.02
Ca	0.74	Ga	0.25	Na	0.12	Mg	0.07	NH_4^+	0.02
Cr	0.72	Co	0.18	Ce	0.11	La	0.06	Pb	0.01
V	0.41	La	0.16	K	0.11	CO_3^{2-}	0.05	Fe	0.01
Zn	0.38	NH_4^+	0.14	Rb	0.10	PO_4^{3-}	0.04	La	0.00
Cr_T	0.35	Fe	0.13	Sc	0.10	V	0.04	Cr	0.00
SO_4^{2-}	0.23	Li	0.13	Cd	0.10	NH_4^+	0.04	Li	−0.02
Pb	0.22	NO_3^-	0.10	Se	0.10	Ca	0.03	K	−0.02
Cd	0.22	Rb	0.09	Ti	0.08	Se	0.03	Cf	−0.03
Na	0.16	Cl	0.09	Li	0.08	Cr	0.01	V	−0.04
Ti	0.16	Cr_T	0.09	Mg	0.06	SO_4^{2-}	0.00	Rb	−0.05
Mn	0.15	Mg	0.08	CO_3^{2-}	0.04	Zn	0.00	Ti	−0.07
Cu	0.15	Ni	0.07	Fe	0.04	As	−0.01	Ga	−0.08
Ni	0.15	Sc	0.07	Ca	0.03	Bi	−0.03	Zn	−0.08
PO_4^{3-}	0.14	Ce	0.06	Al_2O_3	0.03	Cd	−0.04	Co	−0.09
As	0.08	Al_2O_3	0.06	SiO_2	0.03	Ga	−0.11	Mn	−0.10
Bi	0.07	SiO_2	0.06	Cr_T	0.00	Cu	−0.13	Ba	−0.10
NH_4^+	0.03	K	0.01	Sr	−0.03	Ni	−0.14	Cr	−0.15
NO_3^-	0.02	Sr	−0.04	Mn	−0.03	Na	−0.15	Ni	−0.16
Se	−0.02	Mn	−0.06	Cu	−0.04	Ba	−0.16	Cr_T	−0.16
Cl	−0.04	Ti	−0.07	Cl	−0.08	Cl	−0.20	Cu	−0.22
Variance (%)	46.17		15.90		7.58		5.78		4.54

identified (Tables 3 and 4, respectively), which accounted for 80% of PM₁₀ and 79% of PM_{2.5} variances. These sources are common in other PM aerosol sources in Spain (Querol et al., 2004b).

In PM₁₀, the first factor is associated with crustal compounds (46% of PM₁₀ variance), which is composed of typical soil components such as Al, Si, Ce, Sc, Li, Rb, La, Fe, Sr, Mg, Ga, Co, K, CO₃²⁻, Ba, Ca and Cr. The crustal component includes a wide range of naturally occurring trace elements, similar to others sites in Spain (Moreno et al., 2006).

The second factor is correlated with industrial emissions from the Cu-smelter factory, which explains 16% of PM₁₀ variance. This is a clearly industrial source and is made up of Bi, As, Pb, Cd, Cu, Zn and Se. Phosphate is also included in this factor. This compound is derived from the phosphate fertilizer plant located near the Cu-smelter factory in Huelva.

A third factor, accounting for 8% of PM₁₀ variance, is associated with secondary aerosols (sulphates, ammonium and nitrates), carbonaceous aerosols and trace elements (Ni and V). This factor is related to a regional source.

The fourth factor (Mn, Ti and C_{total}) is related to road-traffic pollutants, such as combustion-engine processes, brake-linings tyre abrasion (Morawska and Zhang, 2002; López et al., 2005; Birmili et al., 2006) or resuspension of crustal material. This source is minor and accounts for 6% of PM₁₀ variance.

Finally, the fifth factor is linked to marine aerosols, as deduced from the association with Na, Cl and Mg. This source confirms the existence of transport from coastal zones, principally in Atlantic air masses, and contributes to 5% of the variance.

PCA of PM_{2.5} shows similar factor and variance compared with PM₁₀ (crustal: 43% of variance, Cu-smelter factory: 18%, regional: 7%, traffic: 6%, and marine: 4% of the variance of PM_{2.5}) (Table 4).

The contribution of the identified sources to each component of PM₁₀ and PM_{2.5} were performed by Multilinear Regression Analysis (Thurston and Spengler, 1985) (Fig. 5). Although emissions derived from the Cu-smelter factory are one of the minor contributions to total PM₁₀ and PM_{2.5}, most heavy metals of environmental and epidemiological interest are included in it.

4.4. Episodes of impact from Cu-smelter emission plumes

According to the chemical characterization of particulate matter in the city of Huelva, higher levels of metals (e.g. As, Se, Bi, Cu and Zn) were found in PM₁₀ and PM_{2.5} during the year 2005 compared with 2004. The levels of metals in atmospheric particles can be influenced by changes in the production regime of the factory. Changes in the origin of the raw materials and the production regime have not been declared by the Cu-smelter factory in recent years.

Table 4

Results of the factor analysis carried out with the daily concentrations of PM_{2.5} components. Factor loadings >0.5 are in bold.

Factor 1		Factor 2		Factor 3		Factor 4		Factor 5	
Crustal		Punta Sebo		Regional		Traffic		Marine	
Al ₂ O ₃	0.99	Bi	0.92	SO ₄ ²⁻ antrop	0.88	NO ₃ ⁻	0.88	Na	0.71
Fe	0.99	As	0.89	V	0.87	Cl	0.69	Se	0.69
Li	0.98	Cd	0.87	NH ₄ ⁺	0.85	K	0.47	Cl	0.53
Mn	0.97	Pb	0.87	Ni	0.80	C _T	0.45	As	0.33
Rb	0.96	Cu	0.75	Co	0.34	Zn	0.26	Bi	0.21
Mg	0.96	PO ₄ ³⁻	0.72	PO ₄ ³⁻	0.24	Ba	0.23	Mg	0.15
Sc	0.95	Zn	0.70	Pb	0.22	Rb	0.16	Cu	0.13
Be	0.95	Se	0.50	Zn	0.21	Cr	0.12	Pb	0.08
La	0.95	Ni	0.41	Ti	0.19	NH ₄ ⁺	0.11	SO ₄ ²⁻ antrop	0.07
Sr	0.95	V	0.30	NO ₃ ⁻	0.17	Se	0.10	Co	0.06
Cs	0.94	Na	0.29	La	0.17	Sc	0.07	Li	0.05
Ca	0.86	Ca	0.29	Cd	0.17	SO ₄ ²⁻ antrop	0.07	Sc	0.05
Co	0.79	SO ₄ ²⁻ antrop	0.26	As	0.16	Cs	0.07	Be	0.05
K	0.76	Co	0.25	Na	0.13	Pb	0.06	NH ₄ ⁺	0.04
Cr	0.52	La	0.19	Bi	0.12	Mn	0.03	Sr	0.04
C _T	0.47	Ba	0.17	Mn	0.09	Fe	0.03	Al ₂ O ₃	0.04
Ti	0.45	C _T	0.13	Mg	0.08	Sr	0.03	Cs	0.04
Ba	0.31	Sr	0.13	Ca	0.08	As	0.02	V	0.03
PO ₄ ³⁻	0.30	Mn	0.12	Sc	0.07	Li	0.02	PO ₄ ³⁻	0.02
Na	0.29	Mg	0.10	Li	0.06	Al ₂ O ₃	0.02	Fe	0.01
Zn	0.28	Li	0.09	Al ₂ O ₃	0.05	Cu	0.01	Mn	0.00
NH ₄ ⁺	0.19	Cl	0.08	Fe	0.05	Ti	-0.01	La	-0.01
V	0.15	Fe	0.07	Rb	0.03	V	-0.01	Ni	-0.01
Cd	0.13	Be	0.06	Cs	0.03	Na	-0.04	Ca	-0.02
Cu	0.11	Cs	0.05	Cu	0.03	Be	-0.04	Rb	-0.03
Pb	0.10	Rb	0.04	Be	0.02	Bi	-0.05	NO ₃ ⁻	-0.04
Cl	0.06	Al ₂ O ₃	0.03	Sr	0.01	La	-0.06	Ti	-0.06
SO ₄ ²⁻ antrop	0.05	Cr	0.02	Cr	0.01	Cd	-0.06	Cr	-0.07
Ni	0.04	Ti	0.02	Se	0.01	Mg	-0.07	Cd	-0.08
As	-0.04	NH ₄ ⁺	0.01	Ba	-0.05	Ni	-0.10	K	-0.17
Bi	-0.06	Sc	0.00	K	-0.05	Co	-0.12	Zn	-0.23
Se	-0.06	K	-0.02	C _T	-0.06	Ca	-0.15	C _T	-0.23
NO ₃ ⁻	-0.10	NO ₃ ⁻	-0.12	Cl	-0.08	PO ₄ ³⁻	-0.18	Ba	-0.31
Variance (%)	43.34		18.42		7.13		5.89		4.38

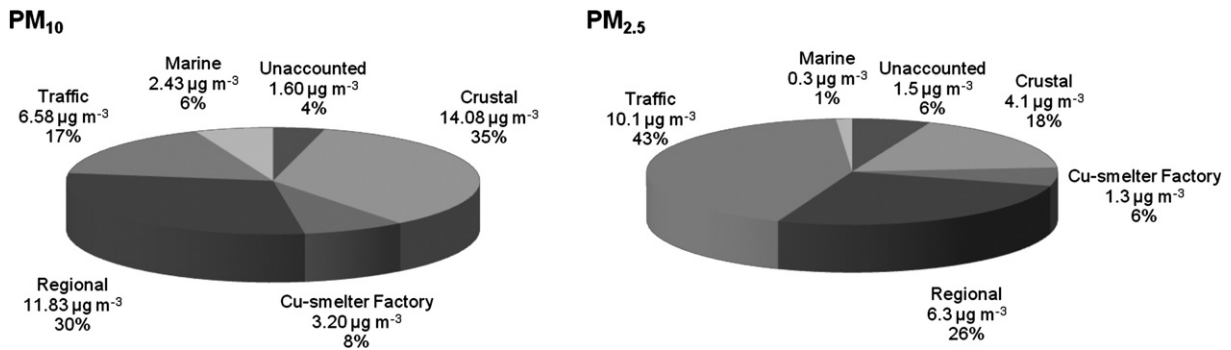


Fig. 5. Source contribution analysis of PM₁₀ and PM_{2.5} in 2004–2005.

In order to know how the wind direction influenced the increase in metal concentrations in PM in the city of Huelva in 2005, an hourly direction and wind-speed study was carried out in 2004 and 2005. We used data from the meteorological station in Huelva (Meteorological State Agency of Spain, AEMET) located in the north of the city (latitude 37° 16' 42.85' N, longitude 6° 54' 42.07' W) near the sampling monitoring station on the University Campus.

The annual average wind rose diagram for 2004 and 2005 is shown in Fig. 6. Similar wind direction distributions are observed in both years, and coincide with the studies by Querol et al. (2002) and Sánchez de la Campa et al. (2007) in the city of Huelva. The most dominant wind directions were found in the first, third and fourth quadrant in both years (2004 and 2005).

Fig. 7 shows the synoptic maps and air masses back trajectories for the episodes of impact of Cu-smelter emission plumes on the city of Huelva, which coincide with wind directions from the third quadrant, and high metal (e.g. Cu, Zn, As, Se, Bi, Pb among others) and SO₂ concentrations:

- Low pressure over the Gulf of Cadiz associated with air mass from the Sahara desert and breeze circulation. This is the most usual episode in the sampling period.
- Low pressure located over the Iberian Peninsula also associated with breeze circulation.

- Low pressure system over the British Isles with the contribution of a front with no rainfall, with associated gusty SW winds.

5. Conclusions

In this work, we have assessed the impact of atmospheric emission plumes from one of the largest Cu-smelters in the world, on the city of Huelva (SW Spain). This region has received a high level of industrialization since 1965, making it an interesting place for the world's environmentalist and epidemiologist community.

Meteorological data, pollutant gas levels and total chemical analysis of PM₁₀ and PM_{2.5} sampled in an urban background monitoring station (University Campus) in the city of Huelva were used in this study.

Higher concentrations of heavy metals (e.g. Cu, Zn, As, Se, Bi, Pb, among others) were found in atmospheric particles in the city of Huelva in the year 2005 compared with 2004. The impact of atmospheric emissions from the Cu-smelter factory in the city of Huelva mainly occurs under breezy wind conditions, where emission plumes with high heavy metal concentrations are transported from SW (the industrial estate) to NE (the city).

The contribution to total PM₁₀ from the Cu-smelter emission plumes has been quantified at 8% ($3.2 \mu\text{g m}^{-3}$). This is a

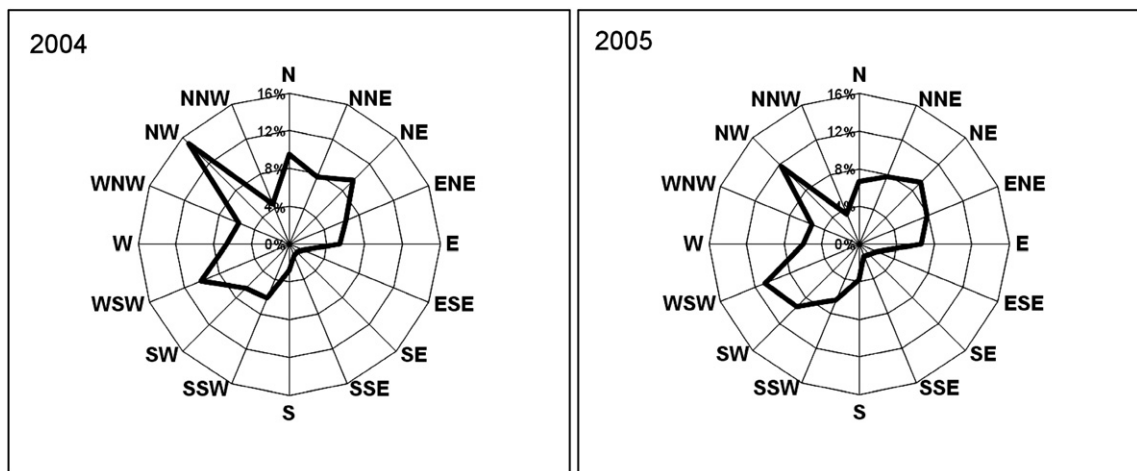


Fig. 6. Wind rose diagram of annual average frequency (%) for 2004 and 2005 recorded at Huelva meteorological observatory.

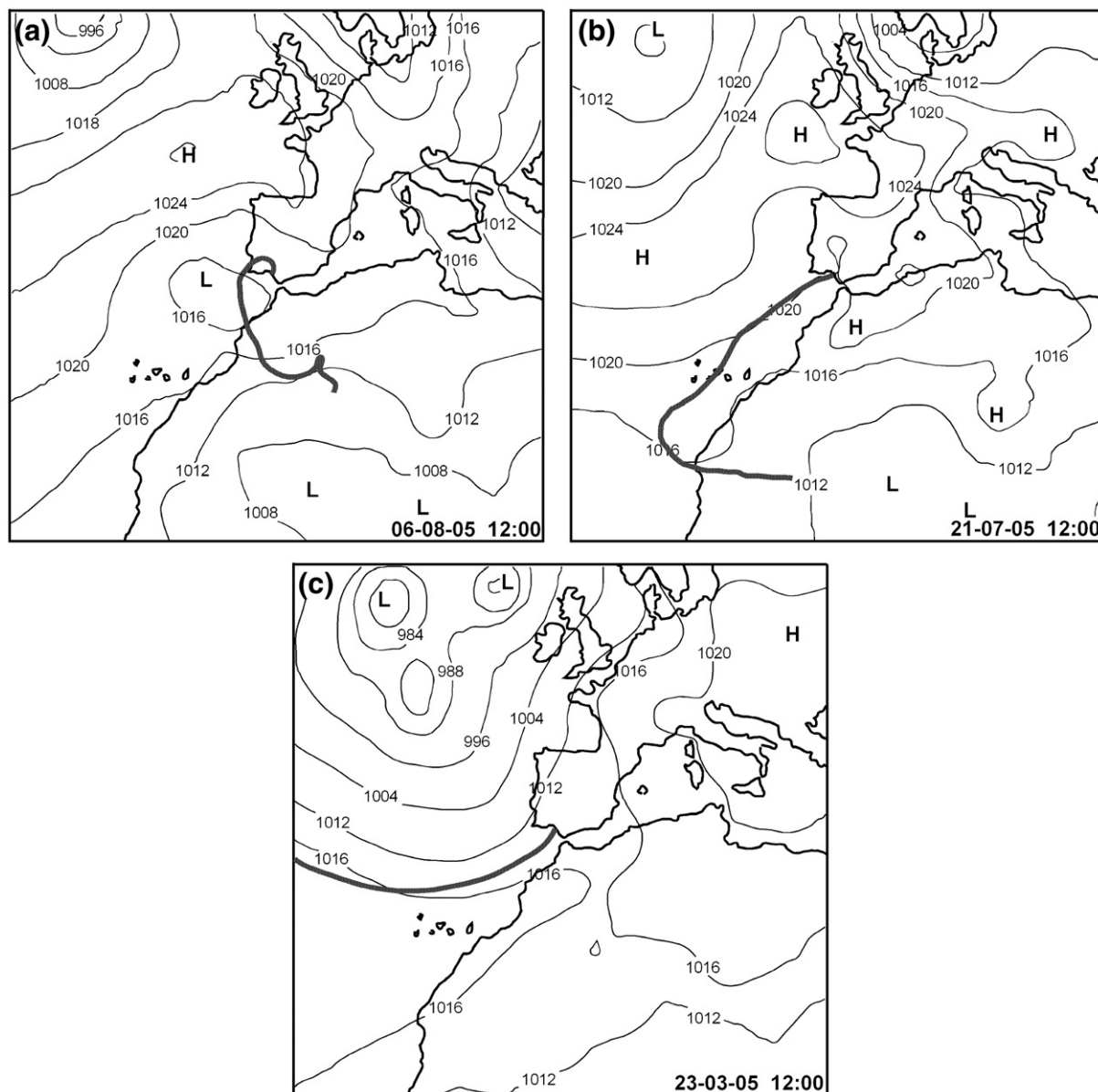


Fig. 7. Isobar map over sea level and 5-d HYSPLIT back trajectories for 2500 m above sea level for high As levels in PM_{10} on 6th August (a), 21st July (b) and 23rd March (c) 2005.

minor source of the atmospheric particles in the city of Huelva, however most heavy metals of environmental interest (e.g. As, Se, Bi, Cu and Zn among others) are included in this source.

The results obtained in this study can help in air quality management work by the department of the environment, and can be used to reduce the concentrations of pollutant gases and heavy metals in the air in a city under the influence of industrial emission plumes in order to meet European Directives (e.g. EU, 1999; EU, 2004).

Acknowledgments

We are grateful to two anonymous reviewers for suggestions and critical comments.

This study was supported by the Department of the Environment and the Department of Innovation, Science and Enterprise (project P07-RNM2007-02729 and P07-RNM2007-03125) of the Autonomous Government of Andalusia, and projects GRACCIE-CSD2007-0067 and CGL2008-06270-C02-02/CLI of the Spanish Ministry of Science and Innovation.

The authors are indebted to Juan Contreras, Francisca Godoy and Antonio Lozano of the Department of Air Quality in the Environmental Office of the Autonomous Government of Andalusia for their collaboration with this study.

We would also like to thank the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for providing the HYSPLIT transport and dispersion model. Thanks also to NASA/Goddard Space Flight Centre, Laboratory for Atmospheres, Greenbelt (Maryland,

USA), the Atmospheric Modelling and Weather Forecasting Group from the University of Athens, and NASA's SeaWiFS project for the valuable information supplied by the SKIRON aerosol maps and the satellite images.

Thanks to Ana García Lagares for the review of the English manuscript.

References

- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C.R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Mantilla, E., García dos Santos, S., 2006. Identification and chemical characterisation of industrial PM sources in SW Spain. *Journal of Air Waste Management* 56, 993–1006.
- Barcan, V., 2002. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper–nickel smelter complex. *Environment International* 28, 451–456.
- Beavington, F., Cawse, P.A., Wakenshaw, A., 2004. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter. *Science of the Total Environment* 332, 39–49.
- Benach, J., Yasui, Y., Borrell, C., Rosa, E., Pasarín, M.I., Benach, N., Español, E., Martínez, J.M., Daponte, A., 2003. Examining geographic patterns of mortality. The Atlas of mortality in small areas in Spain (1987–1995). *European Journal of Public Health* 13, 115–123.
- Benach, J., Yasui, Y., Martínez, J.M., Borrell, C., Pasarín, M.I., Daponte, A., 2004. The geography of the highest mortality areas in Spain: a striking cluster in the southwestern region of the country. *Occupational and Environmental Medicine* 61, 280–281.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science & Technology* 40, 1144–1153.
- Boyd, R., Barnes, S.-J., De Caritat, P., Chekushin, V.A., Melezhi, V.A., Reimann, C., Zientek, M.L., 2009. Emissions from the copper–nickel industry on the Kola Peninsula and at Noril'sk, Russia. *Atmospheric Environment* 43, 1474–1480.
- Cantor, K.P., Lubin, J.H., 2007. Arsenic, internal cancers and issues in inference from studies of low-level exposures in human populations. *Toxicology and Applied Pharmacology* 222, 252–257.
- Carn, S.A., Krueger, A.J., Krotkov, N.A., Yang, K., Levelt, P.F., 2007. Sulfur dioxide emissions from Peruvian copper smelters detected by the Ozone Monitoring Instrument. *Geophysical Research Letters* 34, L09081. doi:10.1029/2006GL029020.
- Chen, C.-J., Wang, S.-L., Chiou, J.-M., Tseng, C.-H., Chiou, H.-Y., Hsueh, Y.-M., Chen, S.-Y., Wu, M.-M., Lai, M.-S., 2007. Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: a review. *Toxicology and Applied Pharmacology* 222, 298–304.
- Coronado-González, J.A., Del Razo, L.M., García-Vargas, G., Sanmiguel-Salazar, F., Escobedo-de la Peña, J., 2007. Inorganic arsenic exposure and type 2 diabetes mellitus in Mexico. *Environmental Research* 104, 383–389.
- Draxler, R.R., 1994. Hybrid Single-Particles Lagrangian Integrated Trajectories Version 3.2, NOAA-ARL.
- Englyst, V., Lundström, N.-G., Gerhardsson, L., Rylander, L., Nordberg, G., 2001. Lung cancer risks among lead smelter workers also exposed to arsenic. *Science of the Total Environment* 273, 77–82.
- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Avila, A., Alarcón, M., Viana, M.M., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., 2005. Wet and dry African dust episodes over Eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 110, D18S08. doi:10.1029/2004JD004731.
- EU, 1999. 1999/30/CE Council Directive Relating to Limit Values for Sulphur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Oxide Of Nitrogen, Particulate Matter and Lead in Ambient Air. The Council of the European Union.
- EU, 2004. 2004/107/CE Council Directive Relating to Arsenic, Cadmium, Mercury, Nickel and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air. The Council of the European Union.
- Gidhagen, L., Kahelin, H., Schmidt-Thomé, P., Johansson, C., 2002. Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM₁₀ in Central and Northern Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3803–3817.
- Hedberg, E., Gidhagen, L., Johansson, C., 2005. Source contributions to PM₁₀ and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 39, 549–561.
- Herman, J.R., Bhartia, P.K., Torres, O., Hsu, C., Seftor, C., Celarier, E., 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus7/ TOMS data. *Journal of Geophysical Research* 201, 16,911–16,922.
- Hidy, G.M., 1994. Atmospheric Sulphur and Nitrogen Oxides. Academic Press, San Diego. 447 pp.
- International Agency for Research on Cancer, 2004. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic: IARC Monographs, Vol. 84. 512 pp.
- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., 1997. The Regional Weather Forecasting System SKIRON: An Overview. Proceedings of the Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel computer Environments. University of Athens, Greece, Mildford, pp. 109–122.
- Khokhar, M.F., Platt, U., Wagner, T., 2008. Temporal trends of anthropogenic SO₂ emitted by non-ferrous metal smelters in Peru and Russia estimated from Satellite observations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8, 17,393–17,422.
- López, J.M., Callén, M.S., Murillo, R., García, T., Navarro, de la Cruz, M.T., Mastral, A.M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58–67.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201–235.
- McClain, C.R., Cleave, M.L., Feldman, G.C., 1998. Science quality SeaWiFS data for global biosphere research. *Sea Technology* 39 (9), 10–16.
- Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49, 1045–1058.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric pm trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791–6803.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Palau, J.L., 1999. Daily evolution of sulphate aerosols in a rural area, northeastern Spain—elucidation of an atmospheric reservoir effect. *Environmental Pollution* 105, 397–407.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407–6419.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113–3125.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García dos Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004a. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science* 35, 1151–1172.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García dos Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004b. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334–335, 359–376.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Partier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Mingüillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964–3979.
- Sánchez de la Campa, A., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM₁₀ at rural background site in South-Western Spain. *Environmental Research* 103, 305–316.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Sánchez-Rodas, D., Oliveira, V., Alastuey, A., Querol, X., Gómez Ariza, J.L., 2008. Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter. *Atmospheric Environment* 42, 6487–6495.
- Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Oliveira, V., Gómez Ariza, J.L., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 66, 1485–1493.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9–25.

Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe

R. Fernández-Camacho¹, S. Rodríguez^{1,3}, J. de la Rosa¹, A. M. Sánchez de la Campa^{2,1}, M. Viana⁴, A. Alastuey⁴, and X. Querol⁴

¹University of Huelva, Joint Research Unit to CSIC “Atmospheric Pollution”, Campus El Carmen, E21071 Huelva, Spain

²Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/Profesor Albareda 1, E18008 Granada, Spain

³Izaña Atmospheric Research Centre, AEMET Joint Research Unit to CSIC “Studies on Atmospheric Pollution”, La Marina 20, planta 6, Santa Cruz de Tenerife, E38071, Canary Islands, Spain

⁴Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA), CSIC, Jordi Girona, 18–26, 08034, Barcelona, Spain

Received: 12 May 2010 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 23 July 2010

Revised: 30 September 2010 – Accepted: 4 October 2010 – Published: 11 October 2010

Abstract. Studies on ultrafine particles (diameter < 100 nm) and air quality have mostly focused on vehicle exhaust emissions and on new particle formation in “clean” ambient air. Here we present a study focused on the processes contributing to ultrafine particle concentrations in a city (Huelva, SW Spain) placed close to a coastal area where significant anthropogenic emissions of aerosol precursors occur. The overall data analysis shows that two processes predominantly contribute to the number of particles coarser than 2.5 nm: vehicle exhaust emissions and new particle formation due to photo-chemical activity. As typically occurs in urban areas, vehicle exhaust emissions result in high concentrations of black carbon (BC) and particles coarser than 2.5 nm (N) during the morning rush hours. The highest N concentrations were recorded during the 11:00–17:00 h period, under the sea breeze regime, when low BC concentrations were registered and photochemical activity resulted in high O₃ levels and in new particle formation in the aerosol precursors’ rich inland airflow. In this period, it is estimated that about 80% of the number of particles are linked to sulfur dioxide emissions. The contributions to N of “carbonaceous material and those compounds nucleating/condensing immediately after emission” and of the “new particle formation processes in air masses rich gaseous precursors (e.g. SO₂)” were estimated by means of a relatively novel method based on simultaneous measurements of BC and N. A comparison with two recent studies suggests that the daily cycles of “new particle forma-

tion” during the inland sea breeze is blowing period seem to be a feature of ultrafine particles in coastal areas of Southwest Europe.

1 Introduction

Urban air quality impairment by atmospheric nano-sized particles is becoming a topic of great interest in the atmospheric and environmental sciences. A growing volume of scientific evidences shows that exposure to ultrafine particles (diameter < 100 nm) results in harmful effects on human health (Araujo and Nel, 2009). Because deposition in the respiratory system of inhaled ultrafine particles is governed by diffusional processes, it is believed that ultrafine particle translocation within the human body is dependent on particle size, in such a way that the smallest ultrafine particles (e.g. < 5 nm) mostly deposit in the nasopharyngeal region, whereas larger ultrafine particles (≥ 20 nm) mostly reach the alveoli and enter the bloodstream (ICRP, 1994; Oberdörster et al., 2004). Many medical studies are currently focusing on translocation and the effects of solid ultrafine particles (rather than on liquid or semi-volatile aerosols). In a study with rats, Oberdörster et al. (2004) demonstrated that inhaled solid ultrafine particles deposited on the olfactory mucosa reach the central nervous system via the olfactory nerve. Translocation of inhaled ultrafine particles from the lungs to the liver and accumulation in the liver has been documented as occurring in a matter of a few hours (Oberdörster et al., 2002). Recent laboratory studies have elucidated the mechanism by which exposure to ultrafine particles enhances atherosclerosis and



Correspondence to:

R. Fernández-Camacho

(rocio.fernandez@dgeo.uhu.es)

cardiovascular ischemic events (Araujo et al., 2008). This may account for the association between “ambient particulate matter pollution” and “increased morbidity and mortality due to cardiovascular diseases” observed in epidemiological studies (Analitis et al., 2006). Chemical composition is also relevant; some ultrafine particles are constituted by potentially carcinogenic compounds (such as PAHs linked to soot; Morawska and Zhang, 2002). Given that these adverse effects on human health and because ultrafine particles are not properly quantified in terms of PM₁₀ and PM_{2.5} (the current metrics in air quality standards), there is open debate on the necessity to regulate concentrations of ultrafine particles in ambient air (Second Position Paper on PM, 2004; COST 633 Report, 2009).

Ultrafine particles typically account for 80–90% of the total particle number concentration in urban air (Wehner and Wiedensohler, 2003; Rodríguez et al., 2007; Mejía et al., 2008). For this reason, many studies on ultrafine particles in urban air have been based on measurements of total number concentrations of particles coarser than 10 nm (e.g. Harrison and Jones, 2005) or 3 nm (e.g. Shi et al., 1999). Most studies attribute two main origins to these urban particles (e.g. Dunn et al., 2004; Morawska et al., 2008):

- *Primary vehicle exhaust emissions.* These particles show bimodal size distribution, with a nucleation (<30 nm) and a soot mode (50–100 nm). In general, it is believed that binary H₂O–H₂SO₄ nucleation and subsequent particle growth by condensation of sulphate and/or hydrocarbons during the dilution and cooling of the exhaust emissions plays an important role in the nucleation mode (Burtcher, 2005; Arnold et al., 2006). It has also been proposed that the formation mechanism may change depending on the exhaust after-treatment system, fuel composition, lubricant oil and environmental parameters (De Filippo and Maricq, 2008; Rönkkö et al., 2007; Du and Yu, 2008; Heikkilä et al., 2009). A fraction of the nucleation mode material is semi-volatile and its formation rate depends on the dilution conditions and on the temperature and relative humidity of the ambient air (Casati et al., 2007). The soot mode is made up of elemental carbon, absorbed organic material and some other trace elements formed in the engine and directly emitted in the solid phase (Burtcher, 2005; Rose et al., 2006).
- *New particle formation in ambient air.* This process is generally linked to nucleation and subsequent cluster/particle growth by condensation of photo-oxidized vapors (Morawska et al., 2008; Dunn et al., 2004). The cluster activation theory proposes that new particle formation occurs in two (not necessarily coupled) steps (Kulmala and Kerminen, 2008): i) nucleation of an initial cluster (the nucleation process itself), and ii) activation of these clusters resulting in particle growth to a

detectable diameter. It has been observed that the clusters necessary for the initial steps seem to be always present in the atmosphere (Kulmala et al., 2005) and that nucleation of sulfuric acid gas molecules plays a key role in the formation of such stable clusters (0.5–1.5 nm size; Kulmala et al., 2006). Thus, the so-called new particle formation would occur when these clusters are activated and grow to detectable sizes. Sipilä et al. (2010) detected formation of 1.5 nm particles at atmospherically relevant sulfuric acid concentrations. It is believed that species involved in the nucleation step might not necessarily be the same as those involved in cluster/particle growth by condensation, and that nucleation (of clusters) and growth could be decoupled steps (Kulmala and Kerminen, 2008).

Our knowledge of ultrafine particles and urban air quality has experienced a significant increase in the last decade. However, some issues require more in-depth investigation. Some examples:

- Most studies have focused on vehicle exhaust emissions and on new particle formation in “clean” ambient air (e.g. references above). However, the contribution of other types of emission sources, such as plumes of particle precursors (e.g. industrial, ships, etc.), to ultrafine particle concentrations in ambient air has not been investigated in depth, even though it is well known that these activities may release important gaseous precursors. For example, Stanier et al. (2004) observed that nucleation was associated with the presence of SO₂ and with radiation intensity.
- The influence of meteorology and the dispersion conditions of such aerosol precursor plumes on ultrafine particle formation in ambient air requires more in-depth investigation. In contrast, ultrafine particle formation during the cooling of vehicle exhaust emissions and their dilution and transport from a canyon street to the urban background has been widely studied (e.g. Wehner et al., 2002). Previous studies have shown that the development of coastal breezes in Southern Europe exerts a strong influence on the formation of ozone and secondary particles on a regional level (Millán et al., 2002; Rodríguez et al., 2004); however the influence of this meteorological scenario on the formation of ultrafine particles is unknown.
- There is a lack of techniques/methodologies for quantifying the sources and processes contributing to ultrafine particle concentrations in urban ambient air. A few attempts have been made. By applying receptor modeling techniques to a database of daily average values of PM_{2.5} chemical composition and particle size distribution, Pey et al. (2009) concluded that “vehicle exhaust emissions” and “new particle formation in ambient air”

accounted for 65% and 24% of the 10–100 nm particles, respectively, in Barcelona. By using 10-min average data of black carbon and number of particles concentrations, Rodríguez and Cuevas (2007) estimated that ultrafine particles in Santa Cruz de Tenerife city mostly came from vehicle exhaust emissions during the morning rush hours, whereas about 70% of these ultrafine particles were linked to new particle formation in ambient air during the afternoon.

In this paper we present a study of ultrafine particles and industrial emissions of gaseous precursors. The objective is to identify the sources and processes contributing to ultrafine particle concentrations in ambient air downwind of coastal industrial emissions. The results show that these emissions coupled with suitable meteorological conditions typical of coastal areas give rise to high concentrations of ultrafine particles. These results show that “non-vehicle exhaust emission” sources may also contribute significantly to ultrafine particles in urban ambient air.

2 Methodology

2.1 Study area

The city of Huelva (around 140 000 inhabitants) is located in the south-western part of the autonomous region of Andalusia in Spain (Fig. 1). The city spreads out over a flat area in the southern end of the “V”-shaped confluence between the Odiel and Tinto rivers. The city is surrounded by a ring road that allows road-traffic to connect the city with motorways (Fig. 1).

In addition to the typical urban vehicle exhaust emissions, aerosol precursors are emitted at the south of the city. These emissions are related to industrial activities (in Punta del Sebo and Nuevo Puerto industrial areas; Fig. 1) and to maritime transport (ship). According to the European Pollution Emission Register (EPER; <http://eper.ec.europa.eu/eper/>) and to previous field studies (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007, 2008, 2009; Sánchez-Rodas et al., 2008; De la Rosa et al., 2010; Fernández-Camacho et al., 2010), the most significant industrial activities in Punta del Sebo include: i) a Cu-smelter plant whose SO_2 , H_2SO_4 , As, Sb, Pb, Zn and Sn emissions are well documented, and ii) phosphoric acid production plants, which are a source of atmospheric NH_4^+ and Na phosphate, phosphoric acid, sulfuric acid and sodium silicate. Special attention is paid to the Cu-smelter plant, given that it is a very significant source of SO_2 and heavy metals (Fernández-Camacho et al., 2010). According to the above information sources, the most significant air pollutant emissions in Nuevo Puerto occur in a crude oil refinery resulting in emissions of volatile hydrocarbons, SO_2 , NO_x , NH_3 , Ni, V and particulate matter. Finally, ship emissions may occur

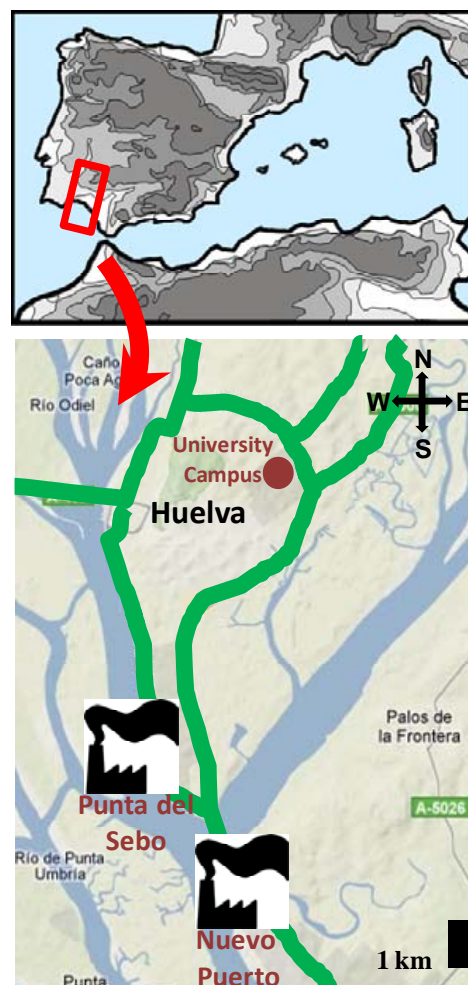


Fig. 1. Map of Huelva and the surroundings. Green lines indicate main roads and motorways around Huelva city. The two industrial areas (Punta del Sebo and Nuevo Puerto) of Huelva are highlighted.

in the harbor and in the bay of Huelva. This is a transit region for ships sailing to/from the Strait of Gibraltar, which ~ 80000 ships pass through every year (Viana et al., 2009). In all these cases sea-to-land winds result in the inland transport of aerosols and their precursors (e.g. SO_2).

The dispersion and transport of air pollutants in this area are highly influenced by the topographic setting (Mantilla, 2007). At night, the wind mostly blows from the north, associated with the channeling of airflows along the Guadalquivir basin, prompted by the synoptic Azores anticyclone. During daylight, southern airflows linked to thermally driven breezes predominate. In this period, the inland entry of coastal breeze coupled with the airflow channeled along the river pathway, favor the entry of industrial plumes from the Punta del Sebo and Nuevo Puerto areas to the city centre. This sea breeze blowing inland is typically associated with an increase in ozone concentrations (Millán et al., 2002).

2.2 Measurements

Data on particle number, black carbon and PM₁₀ concentrations, gaseous pollutant concentrations (NO_x, SO₂ and O₃, among others) and meteorological parameters were collected at the urban background air pollution research station located at the University Campus. This site is situated on the northeast side of the city, 7 km from Punta del Sebo and 14 km from Nuevo Puerto industrial areas. The closest roads, Avenida Andalucía and Avenida Fuerzas Armadas lie about 500 and 1000 m to the west and the east of the measurement site, respectively (Fig. 1). The current study is based on data collected between April 2008 and September 2009. Data availability in this period is of about 70% for particle number, 95% for black carbon, 80% for PM₁₀, 85% for NO_x, 85% for SO₂, 87% for O₃ and 100% for radiation, wind speed, wind direction, temperature and relative humidity.

2.2.1 Particles

Number concentration of particles was monitored using an Ultrafine Condensation Particle Counter (UCPC, TSITM), model 3776. According to the manufacturer, this instrument detects particles coarser than 2.5 nm. Experimental measurements performed by Hermann et al. (2007) have shown that the 50% counting efficiency for these instruments is reached at diameters (d_{50}) between 3 and 4 nm. The CPC unit used in this study (SN 70530189) was inter-compared with other unit (SN 70601252) of the same model at the beginning of the campaign. Results show a high linearity between the two instruments and that the differences were of about 0.2% for 10 min averaged data (Fig. 2a).

The instrument records data averaged at 1-min intervals. It was operated in high flow mode (1.5 l/m) to minimize diffusion losses. N is considered representative of the ultrafine particle concentration. This is supported by previous studies that showed that the number of particles with size 10–100 nm typically accounts for 80–90% of the total number concentrations in urban air (Wehner and Wiedensohler, 2003; Rodríguez et al., 2007).

Concentrations of black carbon particles (BC) smaller than 10 μm were monitored by placing a PM₁₀ impactor in the inlet of a Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) (ThermoTM, model Carusso 5012). BC concentrations were determined using the absorption coefficient measurements at $\lambda = 630 \text{ nm}$ (σ_{ap} in Mm^{-1} units) taken with the MAAP by applying Eq. (1) (Petzold and Schönlinner, 2004):

$$\text{BC}(\mu\text{g m}^{-3}) = \sigma_{\text{ap}}(\text{Mm}^{-1}) / \sigma(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

where σ is the “specific aerosol absorption coefficient” (expressed in m^2/g units). In order to determine “ σ ”, samples of PM₁₀ particles were collected in a high volume (68 m^3/h) sampler. In these PM₁₀ samples, elemental carbon (EC) concentrations were determined by analysis in the laboratory. These were performed by means of the Thermo Op-

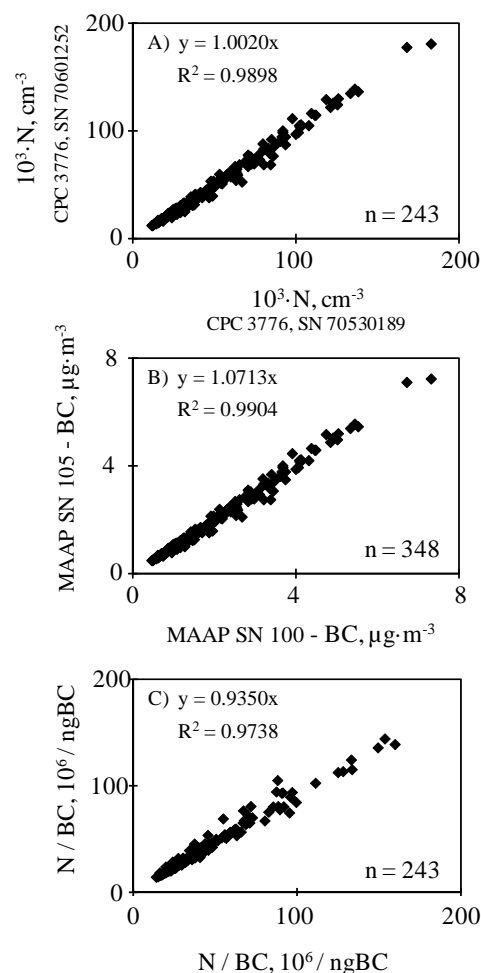


Fig. 2. Inter-comparison between the 10 min averaged data recorded with two CPCs model 3776, two MAAPs and the N/BC ratio recorded with these instruments. Data plotted in Y-axis were collected with the instruments (CPC SN70530189, MAAP SN 105) used in this study.

tical Transmittance technique (Birch and Cary, 1996) using a Sunset LaboratoryTM OC-EC analyzer and the default temperature steps of the EUSAAR2 program. A parallel PM_{2.5} sampling was occasionally performed to determine the PM_{2.5}/PM₁₀ ratio for BC. The MAAP used in this study (SN 105) was also inter-compared with other MAAP instrument at the beginning of the campaign (Fig. 2b). The N/BC ratios measured with these instruments were also inter-compared (Fig. 2c).

Concentrations of PM₁₀ particles were determined by means of a beta attenuation monitor and a sampler for collecting PM₁₀ samples on filter media. Daily average gravimetric PM₁₀ concentrations were determined by filter weighing after conditioning (20 °C and 50% RH). Gravimetric equivalent hourly average PM₁₀ concentrations were determined by multiplying the PM₁₀ readings of the beta monitor

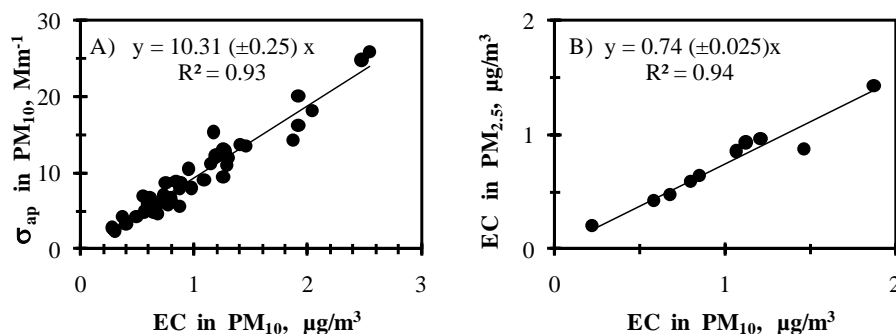


Fig. 3. (A) absorption coefficient σ_{ap} versus EC concentrations in PM_{10} particles, (B) BC in PM_{10} versus BC $PM_{2.5}$.

by the “correction factor” required to take into account losses due to volatilization in the beta instrument. This was done by following the EU standardized procedure (EC Working Group on Particulate Matter Report, 2002).

2.2.2 Additional data

The following complementary measurements were performed: i) concentrations of SO_2 , NO_x and O_3 were monitored using standard procedures following the reference methods of the European air quality directives (2008/50/EC), ii) road-traffic intensity (number of vehicles \cdot hour $^{-1}$) was measured on the two main roads at each side of the measurement site, iii) meteorological parameters (wind speed and direction, temperature, relative humidity, pressure and global radiation).

3 Results and discussion

3.1 Absorbing aerosols

The specific aerosol absorption coefficient σ (expressed in m^2/g units) was determined by comparing the absorption coefficient σ_{ap} measured by the MAAP with the elemental carbon (EC) concentrations determined by the Sunset analysis of the PM_{10} samples. An average value of $\sigma = 10.31 \pm 0.25 m^2/g$ was obtained (Fig. 3a). This σ value is within the range of those typically observed in previous studies ($2\text{--}25 m^2 g^{-1}$; Bond and Bergstrom, 2006). Because of the low σ values typically associated with other potentially absorbing species, such as mineral dust ($0.01\text{--}0.02 m^2 g^{-1}$; Alfaro et al., 2004) or organic aerosols (e.g. humic-like substances $\sigma \sim 0.03 m^2 g^{-1}$; Hoffer et al., 2006), and because of the high correlation observed between absorption coefficient and nitrogen oxides during the morning rush hours (Fig. 4b, discussed below), we assume that the measured absorption coefficient is entirely due to absorption by EC. Observe in Fig. 3b that about the 75% of the EC mass in PM_{10} occurs in the fine ($PM_{2.5}$) fraction.

3.2 Regular daily evolution

Figure 4 shows the hourly average values for particle number N and black carbon BC concentrations, several gaseous pollutants (NO_x and SO_2) and the road-traffic intensity for each day of the week. The high correlation between BC, NO_x and “road-traffic intensity/wind speed” ratio (all of them showing high values during the morning rush hours of working days) indicates that a predominant fraction of these pollutants is linked to vehicle exhaust emissions. This is also evidenced in the working-days-to-weekend change in the BC and NO_x daily evolution. The daily evolution of N is somewhat different to that of BC. The abrupt morning increase in road-traffic intensity and in N evidence the significant influence of vehicle exhaust emissions on the ultrafine particle concentrations in this period. In contrast, the decrease observed in the “road-traffic intensity/wind speed” ratio and in BC and NO_x concentrations after the morning rush hours (Fig. 4b and c) is not observed in N . This suggests that other sources (not linked to BC and NO_x emissions) and/or processes are actively contributing to N during the central hours of daylight. The correlation between the daily evolution of the N/BC ratio, SO_2 and solar radiation suggests that this additional mechanism providing ultrafine particles during the noon-afternoon period may be related to new particle formation in the SO_2 downwind of the industrial plumes that reach the measurement area during the period when the sea breeze is blowing inland (Fig. 4d).

Most of studies on ultrafine particles in urban air have been based on measurements of particles >10 nm. In European cities, these particles typically exhibit mean concentrations within the range $15\,000\text{--}30\,000 cm^{-3}$ (Ruuskanen et al., 2001; Van Dingenen et al., 2004; Puustinen et al. 2007; Rodríguez et al., 2007; Putaud et al., 2010). Putaud et al. (2010) observed a clear increase in particle number when moving from rural background to urban background and kerbsides; moreover, no differences in the rural background throughout Europe were observed.

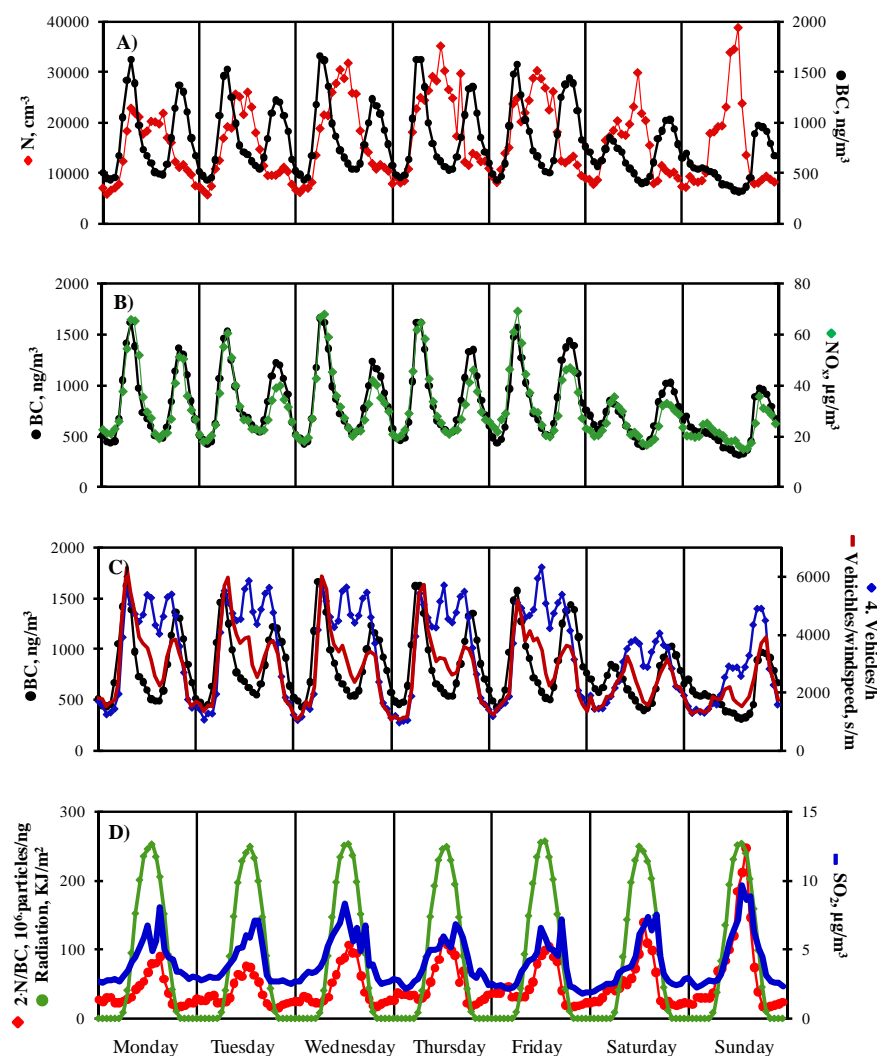


Fig. 4. Hourly average values of particles (N and BC) and gaseous pollutant (NO_x and SO_2) concentrations, and of road-traffic intensity (number of vehicles/hour), the road-traffic intensity/wind speed ratio, of the N/BC ratio and solar radiation, for every day of the week.

We have made an effort to compare mean concentrations of >2.5 nm particles in Huelva with those recorded in other cities; however data on these types of particles are still scarce. The mean value of the ≥ 2.5 nm particle number concentrations recorded in Huelva is ($\sim 22\,000\text{ cm}^{-3}$) within the range of those typically recorded in other urban background sites ($\sim 20\,000\text{ cm}^{-3}$ in Santa Cruz de Tenerife city and $\sim 22\,000\text{ cm}^{-3}$ in Pittsburgh for ~ 3 nm particles; Rodríguez and Cuevas, 2007; Stanier et al., 2004) and much lower than those recorded in street canyons and road-traffic sites ($\sim 64\,000\text{ cm}^{-3}$ in Leipzig and $170\,000\text{ cm}^{-3}$ in Birmingham for ≥ 3 nm particles; Wehner et al., 2002; Shi et al., 1999). One of the most important features of the ≥ 2.5 nm particles in Huelva is their regular daily evolution. In most urban areas, the number of ≥ 3 nm particles reaches a maximum mostly during the morning rush hours (e.g. Leipzig, Santa Cruz de Tenerife) due to vehicle exhaust emissions. In

contrast, the maximum concentrations of ≥ 2.5 nm particles in Huelva are reached during the afternoon (12:00–14:00 h).

3.3 Relationship between particle number and black carbon concentrations

Correlations between particle number and black carbon concentrations are regularly observed in urban air due to vehicle exhaust emissions (Fruin et al., 2004; Rodríguez et al., 2007; Rodríguez and Cuevas, 2007). These correlations are also observed in Huelva.

We have analyzed the relationship between the particle number N and black carbon BC concentrations following the methodology described by Rodríguez and Cuevas (2007). Figure 5 shows the N versus BC scatter plots for different periods of the day (00:00–05:00 h, 06:00–09:00 h, 10:00–15:00 h and 18:00–23:00 h). It can be observed that at any

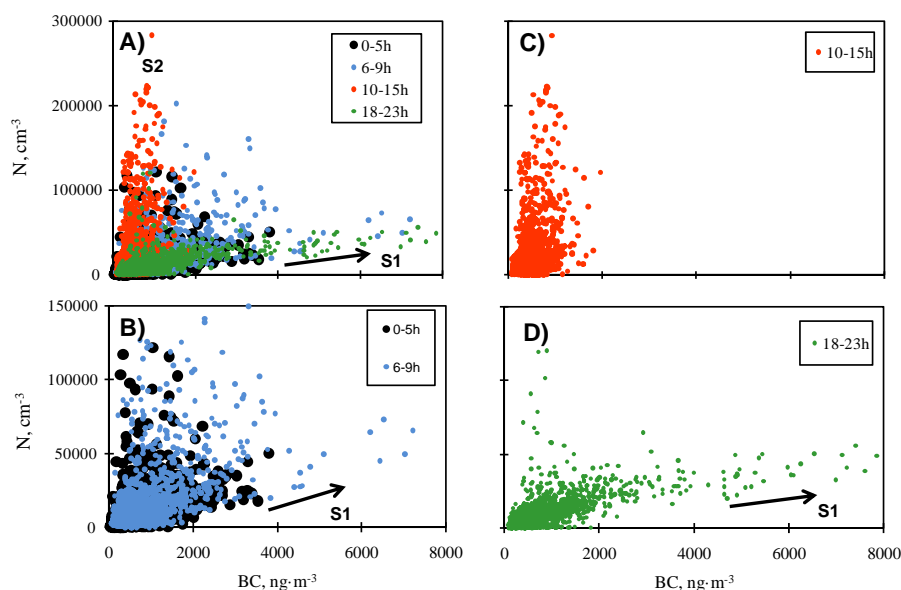


Fig. 5. Hourly average values of the particle number N versus BC particle concentrations at different times of the day in Huelva city. S1 and S2 indicate the lines of minimum and maximum slopes which contain the N -vs.-BC data.

period, the N versus BC data set is grouped between two well defined borders with slopes S1 and S2, representing the minimum and maximum N/BC ratios, respectively (Fig. 5a). Table 1 shows the values of slopes S1 and S2 obtained in different periods of the day. During the NO_x morning peak period (06:00–09:00 h), S1 showed a value of 6.9×10^6 particles per nanogram of black carbon (particles/ng BC) and it is interpreted as the minimum number of particles formed/emitted per each nanogram of BC emitted by vehicle exhausts. In this period, S2 showed a value of 148×10^6 particles/ng BC. Increases in the N/BC ratio, from $S1 = 6.9 \times 10^6$ particles/ng BC up to $S2 = 148 \times 10^6$ particles/ng BC as maximum value, are interpreted to be caused by enhancements in the new particle formation processes during the dilution and cooling of the vehicle exhaust emissions and/or in ambient air (Casati et al., 2007; Gidhagen et al., 2005). During the evening NO_x peak period (18:00–23:00 h), S1 and S2 show values close to those observed during the morning NO_x peak hours (Table 1). From mid-morning to the afternoon period (10:00–15:00 h), S1 showed a value of 66×10^6 particles/ngBC, which is an order of magnitude higher than that observed during the morning rush hours. This much higher number of particles per each nanogram of BC in the ambient air is attributed to the activation of an additional new particle formation mechanism (not linked to primary BC emissions). This is supported by the fact that the S1 slope is not as well defined during the 10:00–15:00 h period as during the morning NO_x peak period (06:00–09:00 h). This high N/BC ratio and the low correlation between N and BC are caused by new particle formation processes not linked to vehicle exhaust emissions.

Table 1. Values of the slopes S1 and S2 obtained with the methodology described by Rodríguez and Cuevas (2007). S1 and S2 are expressed as 10^6 particles/ng BC.

Period		S1	S2
Daily	00:00–23:00 h	4.70	356.60
Night	00:00–05:00 h	6.78	350.60
Morning	06:00–09:00 h	6.90	148.40
Mid morning to afternoon	11:00–17:00 h	66.30	356.60
Evening	18:00–23:00 h	4.70	23.16

The S1 value found during the morning NO_x peak in Huelva city (6.9×10^6 particles (>2.5 nm)/ng BC) is close to those observed in other cities: 4.94×10^6 particles (>3 nm)/ng BC in Santa Cruz de Tenerife, 4.69×10^6 particles (>10 nm)/ng BC in Barcelona and 4.75×10^6 particles (>10 nm)/ng BC in Milan (Rodríguez and Cuevas, 2007). In Huelva the S2 slope is much higher than that observed in other cities, for example S2 in the mid-morning to afternoon period is equal to 47×10^6 particles/ng BC in Santa Cruz de Tenerife and 356×10^6 particles/ng BC in Huelva. This indicates “high new particle formation” activity in Huelva from mid-morning to afternoon. In fact, the N/BC ratios in Huelva (50 – 150×10^6 particles/ng BC; Fig. 4d) are much higher than those observed in other cities such as Santa Cruz de Tenerife and Barcelona (15 – 25×10^6 particles/ng BC; Rodríguez et al., 2008; Pérez et al., 2010).

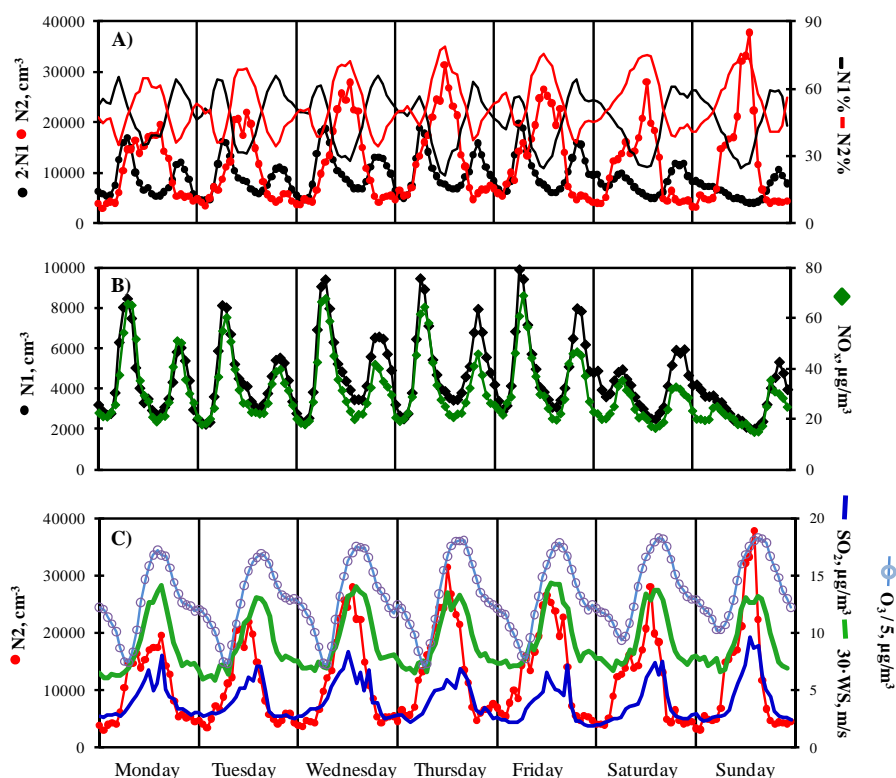


Fig. 6. Hourly average values of N1 and N2 particles (expressed in terms of absolute cm^{-3} and relative contributions) and gaseous pollutant (NO_x , SO_2 and O_3) concentrations and of wind speed for every day of the week.

3.4 Sources of ultrafine particles

3.4.1 Components of ultrafine particles

In order to identify the sources and processes affecting ultrafine particle concentration, N was split in two components following the methodology of Rodríguez and Cuevas (2007):

$$\text{N1} = \text{S1} \cdot \text{BC} \quad (2)$$

$$\text{N2} = \text{N} - \text{N1} \quad (3)$$

where, according to the results shown in the previous section, a value of $\text{S1} = 6.9 \times 10^6$ particles/ng BC (the N-vs.-BC slope during the morning NO_x) was chosen. Rodríguez and Cuevas interpreted N1 as representative of “those components directly emitted in the particle phase” and “those compounds nucleating immediately after the vehicle exhaust emission” (because they are in the aerosol phase under regular ambient air conditions). Thus, N1 accounts for incomplete fuel combustion products (e.g. black carbon, long-chain organic matter compounds or PAH), condensed trace metals, unburned oil and a fraction of sulphate and organic compounds nucleating/condensing immediately after emission (as described by Kittelson, 1998; Burtscher, 2005; Arnold et al., 2006; Rose et al., 2006). The component N2 is related to those processes giving rise to the aforementioned increases in the N/BC ratio,

i.e. enhancement in the new particle formation rates due to increased nucleation and/or growth rates to detectable sizes (≥ 2.5 nm in our case). Rodríguez and Cuevas (2007) reasoned that this enhancement in the new particle formation rates may occur in different contexts, such as “during the dilution and cooling of the vehicle exhaust emissions” (e.g. as described by Charron and Harrison, 2003; Casati et al., 2007) or in ambient air due to photochemistry (e.g. as described by Woo et al., 2001; Wehner et al., 2002). Thus, all primary particles due to vehicle exhaust are included in N1, all nucleation particles not linked to vehicle exhaust emission are included in N2, and nucleation particles formed immediately after dilution of the vehicle exhaust may contribute to both N1 and N2. Thus, this is a very useful method that provides an estimation of the fraction of the total number concentration that is linked to the “carbonaceous solid phase” emitted by vehicle exhausts (although N1 may include a fraction of compounds nucleating immediately after emission) and of the fraction linked to “nucleation mode particles”. The latter may be related to gaseous precursors emitted by different sources and should be studied site-to-site (industrial, ships, biogenic, etc.). Figure 6 shows the hourly average values of N1 and N2 for every day of the week; these results will be discussed below.

3.4.2 Identification of sources

In order to identify the sources and processes affecting particle number N concentration, a set of Principal Component Analyses (PCA) followed by varimax rotations were performed using 1-h average data. Because the principal components (PC) obtained depend on the number and types of variables introduced in the PCA, a number of tests were performed. Initially, only particles (N_1 , N_2 and PM_{10}) and primary gaseous pollutants (NO_x and SO_2) were introduced. In a second step, different combinations of meteorological parameters, “road-traffic intensity/wind speed” ratio and ozone were chosen. Moreover, PCA were performed separately with the data collected during the morning rush hours (06:00–09:00 h) and during the noon-afternoon period (11:00–17:00 h). Winter and summer periods were also segregated. Thus, about 40 PCAs were performed. For the sake of brevity, only four examples are shown (Table 2). Correlations between meteorological parameters and PC including particle number concentrations were observed only in some cases. The following PCs were persistently observed:

- a principal component (PC-1) positively correlated with N_1 , NO_x , PM_{10} and the “road-traffic intensity/wind speed” ratio was observed in the morning both in winter and in summer. This profile supports the interpretation of the N_1 origin described above: mostly carbonaceous material directly emitted in the particle phase and compounds nucleating/condensing immediately after the emission (Rose et al., 2006). Thus, this PC represents a fraction of the particles emitted by vehicle exhausts (mostly the solid phase). Observe in Fig. 8b and f that N_1 and NO_x reach their highest concentrations during the morning and evening rush hours. These exhaust emissions and road-dust resuspension account for the PM_{10} association in this PC. Association with temperature and/or relative humidity was not observed due to the primary nature of these N_1 particles. This PC was also observed in the noon-afternoon of the winter period, but not in the summer probably because of the enhanced dilution conditions in the warm season.
- PC-2 in the morning was positively correlated with N_2 and SO_2 . This association supports the interpretation of the N_2 origin described above: new particle formation by nucleation and particle growth to a detectable size (≥ 2.5 nm; Arnold et al., 2006). These SO_2 emissions in the morning (when this pollutant typically shows relatively low concentrations, $3\text{--}10\mu\text{g}/\text{m}^3$) are attributed to vehicle exhaust emissions (light and heavy duty engines). The fact that high N_2 and SO_2 concentrations are observed when the wind blows from the north (as in the case of N_1 and NO_x ; Fig. 7A1 and 7B1) and the positive correlation of U and V wind components in this factor, indicates the influence of exhaust emissions from vehicles running along the northern side of

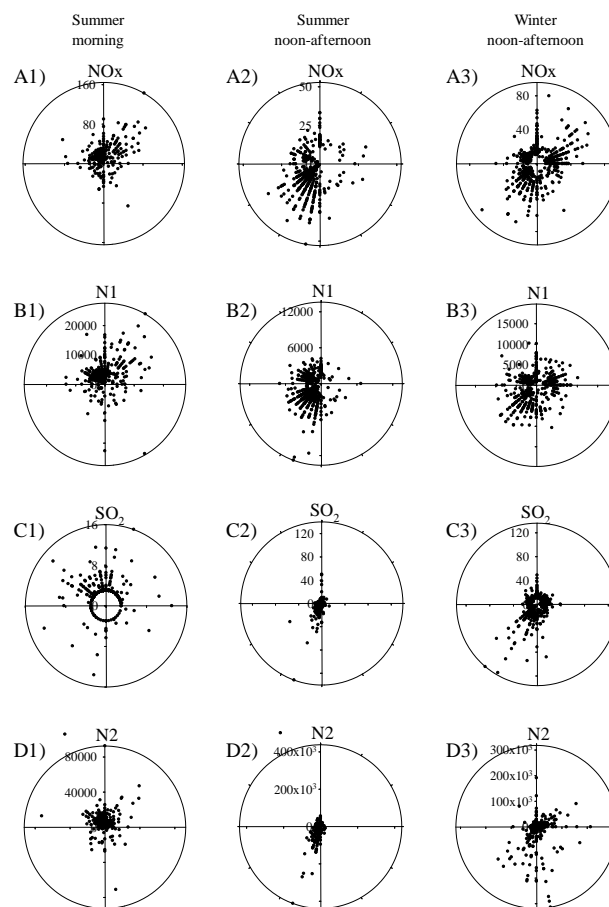


Fig. 7. Hourly mean values of N_1 and N_2 particles and of NO_x and SO_2 concentrations during the summer morning (06:00–09:00 h), summer noon-afternoon and winter noon-afternoon (11:00–17:00 h) as functions of wind direction.

the ring road around Huelva city (Fig. 1 and Fig. 7C1 and 7D1). Observe in Fig. 8c that the N_2 maximum in the morning is only observed in winter. The fact that solar radiation is also correlated with this factor suggests that SO_2 photo-oxidation during transport from the road (where the emission takes place) to our background measurement site may enhance new particle formation rates (Pirjola, 1999).

- PC-2 was also correlated with N_2 and SO_2 in the noon-afternoon period. In this period, the northward inland breeze blowing favors the inland transport of the industrial SO_2 plumes (emitted in the shore; Fig. 1) and the fumigations over the city. For this reason, the highest SO_2 concentrations were recorded when the wind blew from the SSW ($\sim 185^\circ$), where the Cu-smelter and refinery plants are located (Fig. 7C2 and C3). The fact that concentrations of SO_2 during the noon-afternoon were higher during winter than during summer is associated with the seasonal change in the sea breeze blowing. In

Table 2. Factor loading of the Principal Components Analysis (followed by a varimax rotation) obtained with hourly data in the morning (06:00–09:00 h) and noon-afternoon (11:00–17:00 h) in summer (June–September 2008) and winter periods (January–March 2009). Factor loadings with absolute values ≥ 0.6 are in bold. RAD: Solar radiation; VEHICLES/WS: Number of vehicles/hour; U : zonal component of wind (west–east); V : meridional component of wind (south–north). #NI: variable non included in this example.

MORNING		WINTER		SUMMER	
	PC1	PC2	PC1	PC2	
	vehicle	vehicle	vehicle	vehicle	
	exahust-1	exahust-2	exahust-1	exahust-2	
N1	0.926	0.035	0.939	0.077	
N2	0.256	0.675	0.266	0.704	
NO _x	0.853	0.319	0.908	0.061	
SO ₂	0.156	0.667	−0.156	0.806	
RAD	−0.048	0.703	−0.286	0.724	
O ₃	#NI	#NI	#NI	#NI	
VEHICLES/WS	0.756	−0.032	0.681	−0.124	
PM ₁₀	0.670	0.171	0.830	−0.149	
<i>V</i>	-0.014	0.551	#NI	#NI	
<i>U</i>	0.378	0.534	#NI	#NI	
<i>T</i>	#NI	#NI	#NI	#NI	
HR	#NI	#NI	#NI	#NI	
var, %	38	17	48	23	

NOON-AFTERNOON	WINTER		SUMMER			
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
	vehicle	industrial	Gas	Urban plume+	industrial	meteo
	exahust-1		photochemistry	O ₃ formation		
N1	0.687	0.539	−0.053	0.745	0.159	−0.043
N2	0.047	0.609	0.147	−0.039	0.857	−0.114
NO _x	0.702	0.488	0.057	0.573	0.562	0.047
SO ₂	0.114	0.635	0.195	0.106	0.805	0.003
RAD	−0.012	−0.066	0.794	−0.108	0.431	0.533
O ₃	−0.460	0.354	0.634	0.797	−0.092	0.281
VEHICLES/WS	0.771	−0.152	0.004	−0.218	0.097	−0.323
PM ₁₀	0.135	0.796	0.089	0.594	0.464	−0.267
<i>U</i>	0.408	0.076	0.555	0.338	0.475	0.113
<i>V</i>	0.100	− 0.781	0.146	−0.258	−0.066	0.661
<i>T</i>	0.043	0.511	0.706	0.285	0.044	0.763
HR	−0.042	−0.016	− 0.872	−0.056	0.003	− 0.888
var, %	13	31	20	12	26	20

wintertime, the change in wind direction from NNE at night to S during the afternoon occurred via the east (clockwise; Fig. 8a). This resulted in frequent fumigations of the plumes over the city and in high SO₂ concentrations in the 11:00–17:00 h period (Fig. 8c). In summer, the night (NW) to afternoon (SW) change in wind direction occurred via the west (counterclockwise) and consequently the plumes were very frequently transported westward without impacting on the city. For this reason, the afternoon SO₂ and N2 concentrations were lower in summer than in winter (Fig. 8c and 8g). This association between southern winds and N2 and SO₂ is clearly observed in PC-2 in winter (Table 2),

– PC-3 represents relationships between meteorological parameters and O₃.

In order to quantify the relationship between “N1 and N2” and “NO_x and SO₂”, an analysis with data averaged in intervals of 25 µg NO_x/m³ (0–25, 25–50,...) and 1 µg SO₂/m³ (0–1, 1–2,...) was performed in order to reduce the other influencing parameters (Fig. 9). Observe that N1 showed high linearity with NO_x (Fig. 9a and e) but not with SO₂ (Fig. 9b and f). Similarly, N2 did not show correlation with NO_x (Fig. 9c and g), but exhibited high linearity with SO₂ (Fig. 9d and h). The fact that no correlation between N2 and SO₂ is observed during the summer morning is attributed to the influence of temperature on the condensation processes that result

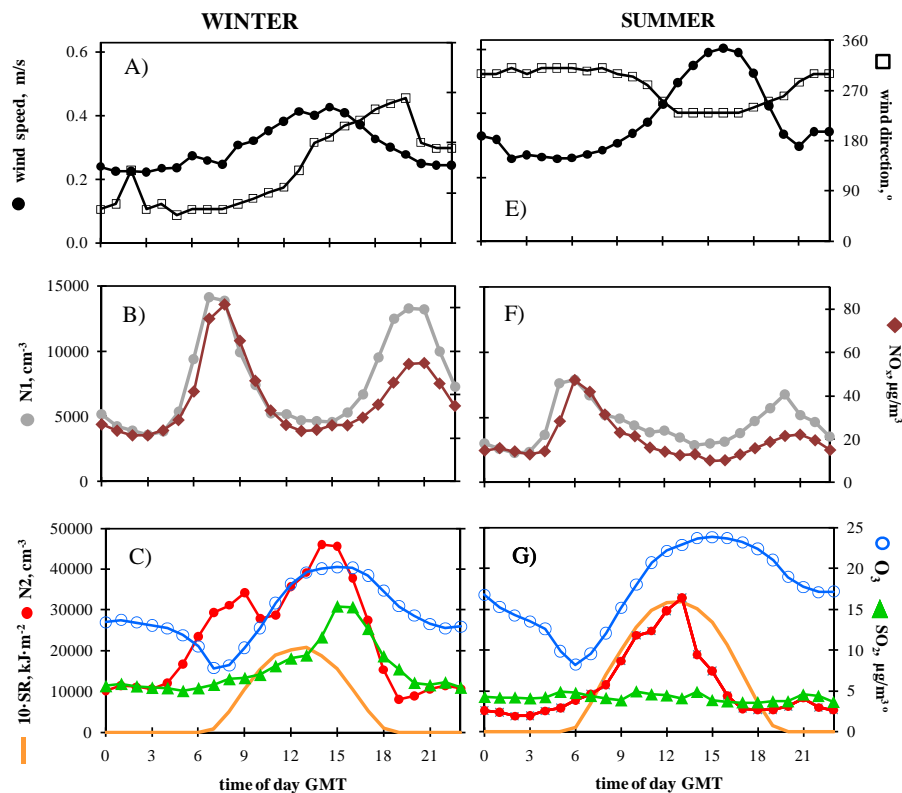


Fig. 8. Hourly average values of N1, N2, NO_x, SO₂ and O₃ concentrations, of wind speed and direction and of solar radiation (SR) in Huelva in winter and summer.

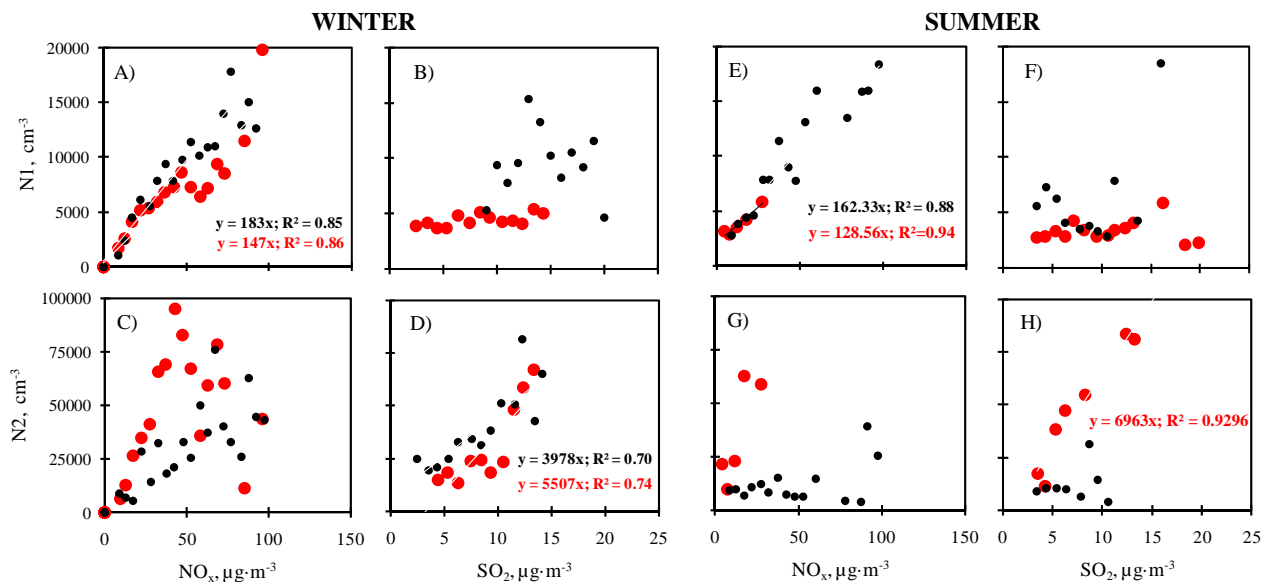


Fig. 9. Concentrations of N1 and N2 particles versus NO_x and SO₂ during the morning (black circles) and noon-afternoon (red circles) in winter and summer. Data are averaged in 25 μgNO_x/m³ interval widths (0–25, 25–50, ...) and every 1 μgSO₂/m³ interval width (0–1, 1–2, 2–3, ...).

Table 3. Mean number concentrations and contributions of N1 and N2 in different periods during the whole study period, in winter and in summer.

		N cm ⁻³	N1 cm ⁻³	N2 cm ⁻³	N1 %	N2 %
Summer 2008						
Night	00:00–05:00 h	8582	3660	4922	42	58
Morning	06:00–09:00 h	16 228	5248	10 979	35	65
Afternoon	10:00–15:00 h	34 686	3299	31 387	19	81
Evening	18:00–23:00 h	11 175	5203	5972	48	52
All day	00:00–23:00 h	17 185	4183	13 002	36	64
Winter 2009						
Night	00:00–05:00 h	15 912	4915	10 997	38	62
Morning	06:00–09:00 h	38 734	9906	28 828	34	66
Afternoon	10:00–15:00 h	40 639	4722	35 917	22	78
Evening	18:00–23:00 h	20 286	10 303	9983	50	50
All day	00:00–23:00 h	28 979	7088	21 504	36	64
Summer 2009						
Night	00:00–05:00 h	11 542	4890	6652	46	54
Morning	06:00–09:00 h	26 688	7262	19 069	36	64
Afternoon	10:00–15:00 h	41 220	3634	36 698	20	80
Evening	18:00–23:00 h	11 173	4950	6233	49	51
All day	00:00–23:00 h	21 558	4874	16 263	38	62

in cluster growth to detectable sizes, ≥ 2.5 nm (Gidhagen et al., 2005; Casati et al., 2007). This is supported by the fact that the N2 versus SO₂ slope for the period 06:00–09:00 h showed a decreasing trend with temperature (slope = 3258 for T : 0.0–3.5 °C, 2874 for T : 3.5–4.5 °C, 857 for T : 4.5–5.5), and no correlation between N2 and SO₂ was observed for temperatures > 6 °C. Observe that N2 showed a morning maximum (linked to vehicle exhaust emissions) in winter (Fig. 8c) but not in summer (Fig. 8g). The fact that the correlation between N2 and SO₂ is observed from low to high SO₂ concentrations, suggests that N2 is predominantly influenced by the SO₂ plume dispersion scenarios (Fig. 9d and h). Similarly, N1 is dominated by vehicle exhaust products (Fig. 9a and 9e).

3.5 Contributions to ultrafine particle concentrations

Figure 6 shows the hourly average values of N1, N2, NO_x, SO₂ and O₃ concentrations and of wind speed for every day of the week. Table 3 shows the average values of N and the contributions of N1 and N2. The highest N1 concentrations were recorded during the morning rush hours on working days, when ultrafine particles (N) are mostly attributed to vehicle exhaust emissions. In this period, when N showed an average value of $\sim 27\,000$ cm⁻³, the contributions of N1 and N2 accounted for 35% and 65% of N, respectively.

The weekly evolution of N2 is significantly different to that of N1. High N2 concentrations are observed during the period when the sea breeze is blowing inland. Observe that the increase in N2 concentrations (from 11:00 h) is correlated with the increase in wind speed and in SO₂ and O₃ concentrations (Fig. 6c). The parallel between N2 and solar radiation suggests the active role of SO₂ photo-oxidation in new particle formation during the inland transport of SO₂ plumes (Fig. 8c and 8g). During this 11:00–17:00 h period, when N typically shows values of $\sim 39\,000$ cm⁻³, N2 accounted for 80% of N.

In order to quantify the contributions of N1 and N2 to N, data were classified from the highest to lowest values of N (100th to 1st percentile). The contributions of N1 and N2 to N are highlighted in black and grey, respectively (Fig. 10a and e). It can clearly be observed that increasing N concentrations are associated with much higher increases in N2 than in N1 concentrations (Fig. 10a and d). Thus, during N2 events representing the 80th percentile, N1 only accounted for about 20% of N during the morning rush hours and for 10% of N during the 11:00–17:00 h period (Fig. 10b and e). The fact that ultrafine particles may reach higher concentrations during the 11:00–17:00 h period (up to $130\,000$ cm⁻³) than during the morning (up to $90\,000$ cm⁻³) is prompted by the much higher contributions of N2. Figure 10c and f show the SO₂ concentrations associated with each N value plotted in Fig. 10a and d. These results evidence the important

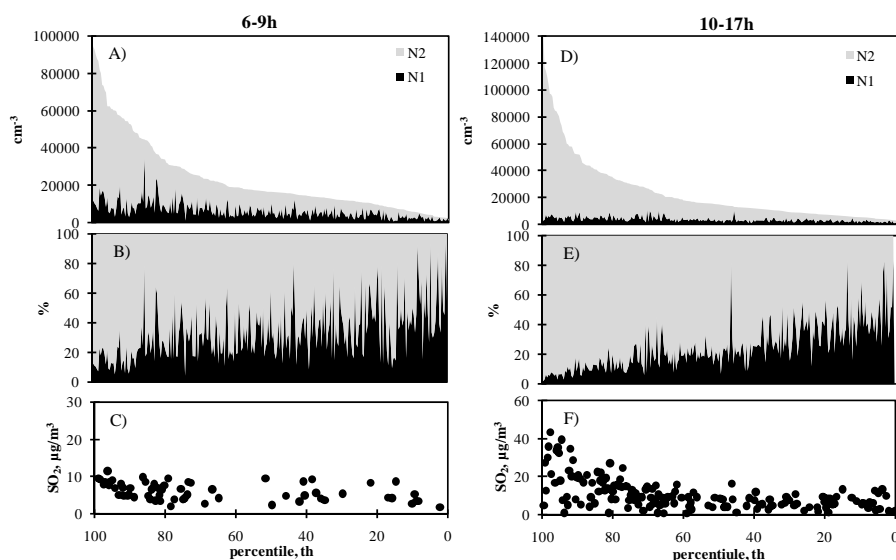


Fig. 10. Hourly average values of total number concentration ($N = N1 + N2$) classified from the highest (100th) to the lowest (0th) value. The contributions of N1 (black) and N2 (grey) to N, in absolute (cm^{-3} ; **A** and **D**) and relative (%) concentrations, are highlighted. The SO_2 concentrations associated with the decreasing N values (from 100th to 0th) are plotted (**C** and **F**).

involvement of the SO_2 emissions in the ultrafine particle pollution several (7–14) kilometers downwind. Observe in Fig. 10c and f that increasing N values from the 1st to 100th percentile are associated with increasing SO_2 concentrations from 10 to $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the morning and from about 5 to $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the 11:00–17:00 h period. This increasing trend with ultrafine particles was not observed in NO_x (not shown).

4 Summary and conclusions

Most studies on ultrafine particles and air quality have focused on vehicle exhaust emissions and on new particle formation in ambient air mostly under “clean air” conditions. In this article we have presented a study of the processes influencing ultrafine particle concentrations in an urban coastal area where significant emissions of gaseous particle precursors take place (Huelva, SW Spain). These emissions are mostly linked to industrial activities. The study is based on measurements of the number of particles coarser than 2.5 nm (N), particulate black carbon (BC), gaseous pollutants and meteorological parameters taken over 17 months in an urban background site located 7–14 km from the industrial area.

By using the minimum slope observed in the N versus BC plot (6.9×10^6 particles/ng BC), N was split into two components: $N = N1 + N2$. Component N1 shows high values during the morning and evening rush hours on working days, and it is highly correlated with the “road-traffic intensity/wind speed” ratio. This component (N1) correlates with NO_x , the light-absorption coefficient due to carbonaceous material and elemental carbon determined by analysis

on filter. In contrast, it does not correlate with SO_2 . N1 accounts for vehicle exhaust emissions of carbonaceous material and may also include compounds nucleating/condensing immediately after emission. Component N2 shows a behavior well differentiated from that of N1. It is correlated with SO_2 and accounts for new particle formation due to nucleation and rapid particle growth to detectable sizes (≥ 2.5 nm). Every day, the highest N2 concentrations were recorded during the 11:00–17:00 h period, when the sea breeze blowing inland resulted in simultaneous increases in wind speed and in the concentrations of N2, SO_2 and O_3 . This behavior is attributed to new particle formation in the inland sea breeze airflow due to photo-oxidation of gaseous aerosol precursors and the subsequent nucleation/condensation of oxidized vapors, with SO_2 being a key component. In wintertime, an additional secondary N2 maximum was observed during the morning rush hours, with this being attributed to vehicle exhaust emissions containing sulfur compounds. During the morning rush hours, when ultrafine particles are attributed to vehicle exhaust emissions and about $27\,000 \text{ cm}^{-3}$ are typically observed, the contribution of N1 and N2 accounted for 35% and 65% of N, respectively. In the 11:00–17:00 h period, when about $39\,000 \text{ cm}^{-3}$ are typically observed, the contribution of N2 accounted for 80% of N, with these (N2) particles being attributed to new particle formation in sulfur-rich air masses. These results evidence how industrial SO_2 emissions may result in ultrafine particle pollution several kilometers downwind of the emission source. Moreover, the contributions of these emissions are frequently much higher than those from vehicle exhausts.

The daily cycles of “new particle formation” during the period when the sea breeze is blowing inland described here, have recently been observed in other coastal cities located in the southern part of the European Union, such as Santa Cruz de Tenerife and Barcelona (Rodríguez et al., 2008; Pérez et al., 2010). The overall observations suggest that new particle formation seems to be favored in the inland sea breeze airflow. Moreover, new particle formation rates are enhanced under high emission rates of gaseous aerosol precursors in the shore (ships, power plants and/or industrial states). The fact that the N/BC ratios in Huelva during the period when the sea breeze is blowing inland (N/BC: $50\text{--}125 \times 10^6$ particles/ng BC) are much higher than those observed in Santa Cruz de Tenerife and Barcelona (N/BC: $15\text{--}25 \times 10^6$ particles/ng BC in both cities) is attributed to the much higher emission rates of aerosol precursors in this highly industrialized region. These observations contrast with those made in Central – Northern Europe, where ultrafine particles in urban air are mostly attributed to vehicle exhaust emissions, with new particle formation in urban air being observed during some summer periods (e.g. Wehner and Wiedensohler, 2003).

Finally, it is also interesting to highlight that the method used here to segregate the particle number into components, N1 and N2, allows accounting for particles linked to vehicle exhaust emissions and particles originated from other sources and/or processes. This offers a great potential for forthcoming source apportionment studies and for air quality assessment for human health protection.

Acknowledgements. This study has been carried out within the framework of several research projects: AER-REG (P07-RNM-03125; Department of Innovation, Science and Enterprise of the Andalusian Autonomous Government), GRACCIE (CSD2007-00067; Ministry of Science and Innovation of Spain), SIMAND (P07- RNM-02729; Department of Innovation, Science and Enterprise of the Andalusian Autonomous Government) and EPAU (B026/2007/3-10.1; Ministry of Environment of Spain). We would like to thank to the Council of Huelva for providing the road-traffic intensity data.

Edited by: V.-M. Kerminen

References

- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C. R., Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Mantilla, E., and García dos Santos, S.: Identification and chemical characterisation of industrial PM sources in SW Spain, *J. Air Waste Manage.*, 56, 993–1006, 2006.
- Alfaro, S. C., Lafon, S., Rajot, J. L., Formenti, P., Gaudichet, A., and Maille, M.: Iron oxides and light absorption by pure desert dust: An experimental study, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109(8), D08208, doi:10.1029/2003JD004374, 2004.
- Analitis, A., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Samoli, E., Nikoloulopoulos, A.K., Petasakis, Y., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H. R., Cambra, K., et al.: Short-term effects of ambient particles on cardiovascular and respiratory mortality, *Epidemiology*, 17(2), 230–233, 2006.
- Araujo, J. A., Barajas, B., Kleinman, M., Wang, X., Bennett, B. J., Gong, K. W., Navab, M., Harkema, J., Sioutas, C., Lusi, A. J., and Nel, A. E.: Ambient particulate pollutants in the ultrafine range promote early atherosclerosis and systemic oxidative stress, *Circ. Res.*, 102(5), 589–596, 2008.
- Araujo, J. A. and Nel, A. E.: Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress, *Particle and Fibre Toxicology*, 6(24), doi:10.1186/1743-8977-6-24, 2009.
- Arnold, F., Pirjola, L., Aufmhoff, H., Schuck, T., Lähde, T., and Hämeri, K.: First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation, *Atmos. Environ.*, 40, 7097–7105, 2006.
- Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposure to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Tech.*, 25, 221–241, 1996.
- Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review, *Aerosol Sci. Tech.*, 40(1), 27–67, doi:10.1080/02786820500421521, 2006.
- Burtscher, H.: Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review, *Aerosol Sci. Tech.*, 36, 896–932, 2005.
- Casati, R., Scheer, V., Vogt, R., and Benter, T.: Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution, *Atmos. Environ.*, 41, 2125–2135, 2007.
- Charron, A. and Harrison, R. M.: Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37, 4109–4119, 2003.
- COST 633, Particulate Matter – Properties Related to Health Effects. COST 633. Final Report, available at: http://www2.dmu.dk/atmosphericenvironment/COST633/Downloads/Final_report_part_2_May2009.pdf, May 2009.
- De Filippo, A. and Maricq, M. M.: Diesel Nucleation Mode Particles: Semivolatile or Solid?, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7957–7962, 2008.
- De la Rosa, J. D., Sánchez de la Campa, A. M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., and Stein, A. F.: Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain), *Atmos. Environ.*, 44, 4595–4605, 2010.
- Du, H. and Yu, F.: Nanoparticle formation in the exhaust of vehicles running on ultra-low sulfur fuel, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4729–4739, doi:10.5194/acp-8-4729-2008, 2008.
- Dunn, M. J., Jiménez, J.-L., Baumgardner, D., Castro, T., McMurry, P. H., and Smith, J. N.: Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: Observations of new particle formation and growth, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L10102, doi:10.1029/2004GL019483, 2004.
- EC Working group on particulate matter: REPORT – guidance to member states on PM₁₀ monitoring and intercomparisons with the reference method, January 2002.
- EU: 2008/50/EC Council Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe, Official Journal L 152, 11 June 2008, 0001–0044, 2008.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., and

- Rodríguez, S.: Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain, *Atmos. Res.*, 96, 590–601, 2010.
- Fruin, S. A., Winer, A. M., and Rhodes, C. E.: Black carbon concentrations in California vehicles and estimation of in-vehicle diesel exhaust particulate matter exposures, *Atmos. Environ.*, 38, 4123–4133, 2004.
- Gidhagen, L., Johansson, C., Langner, J., and Foltescu, V. L.: Urban scale modelling of particle number concentration in Stockholm, *Atmos. Environ.*, 39, 1711–1725, 2005.
- Harrison, R. M. and Jones, A. M.: Multisite study of particle number concentrations in urban air, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6063–6070, 2005.
- Heikkilä, J., Virtanen, A., Rönkkö, T., Keskinen, J., Aakko-Saksa, P., and Murtonen, T.: Nanoparticle Emissions from a Heavy-Duty Engine Running on Alternative Diesel Fuels, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9501–9506, 2009.
- Hermann, M., Wehner, B., Bischof, O., Han, H.-S., Krinke, T., Liu, W., Zerrath, A., and Wiedensohler, A.: Particle counting efficiencies of new TSI condensation particle counters, *J. Aerosol Sci.*, 38, 674–682, 2007.
- Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563–3570, doi:10.5194/acp-6-3563-2006, 2006.
- ICRP: Human respiratory tract model for radiological protection, *Ann. ICRP* 24(1–3), ICRP publication 66, 1994.
- Kittelson, D. B.: Engines and nanoparticles: a review, *J. Aerosol Sci.*, 29, 575–588, 1998.
- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., Laakso, L., Mordas, G., and Hämeri, K.: On the existence of neutral atmospheric clusters, *Boreal Environ. Res.*, 10, 79–87, 2005.
- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., and Laaksonen, A.: Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3 nm particles and sulphuric acid concentration, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 787–793, doi:10.5194/acp-6-787-2006, 2006.
- Kulmala, M. and Kerminen, V. M.: On the formation and growth of Atmospheric nanoparticles, *Atmos. Res.*, 90, 132–150, 2008.
- Mantilla, E.: Estudio de series temporales antiguas de parámetros meteorológicos y niveles de contaminantes atmosféricos, Contaminación por material particulado atmosférico en el entorno de la ría de Huelva, Junta de Andalucía, 73 pp., 2007 (in Spanish).
- Mejía, J. F., Morawska, L., and Mengersen, K.: Spatial variation in particle number size distributions in a large metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1127–1138, doi:10.5194/acp-8-1127-2008, 2008.
- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002.
- Morawska, L. and Zhang, J.: Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, 1045–1058, 2002.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U., and Ling, X.: Review. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure, *Atmos. Environ.*, 42, 8113–8138, 2008.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W., and Cox, C.: Extrapulmonary translocation of 650 ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, 65(20), 1531–1543, 2002.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., and Cox, C.: Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain, *Inhal. Toxicol.*, 16, 1–9, 2004.
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Cristina, R., Querol, X., Alastuey, A., and Viana, M.: Variability of particle number, black carbon and PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ levels and speciation: influence of road traffic emissions on urban air quality, *Aerosol Sci. Tech.*, 44, 487–499, 2010.
- Petzold, A. and Schönlinner, M.: Multi-angle absorption photometry – a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon, *J. Aerosol Sci.*, 35, 421–441, 2004.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J. P., and Van Dingenen, R.: Source apportionment of urban fine and ultrafine particle number concentration in a Western Mediterranean city, *Atmos. Environ.*, 43, 4407–4415, 2009.
- Pirjola, L.: Effects of the increased UV radiation and biogenic VOC emissions on the ultrafine sulphate aerosol formation, *J. Aerosol Sci.*, 30, 355–367, 1999.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hittenberger, R., Hügl, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., and Raes, F.: A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44, 1308–1320, 2010.
- Puustinen, A., Hämeri, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., De Hartog, J., Meliefste, K., Ten Brink, H., Kos, G., Katsouyanni, K., Karakatsani, A., Kotronarou, A., Kavouras, I., Meddings, C., Thomas, S., Harrison, R., Ayres, J. G., Van der Zee, S., and Hoek, G.: Spatial variation of particle number and mass over four European cities, *Atmos. Environ.*, 41, 6622–6636, 2007.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., and Ruiz, C. R.: Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in south-western Spain, *Atmos. Environ.*, 36, 3113–3125, 2002.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M. M., Alarcón, M., Mantilla, E., and Ruiz, C. R.: Comparative PM₁₀–PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain, *Sci. Total Environ.*, 328, 95–113, 2004.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.-P., Dell’Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K.-F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., and Gemelli, V.: A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2217–2232, doi:10.5194/acp-7-2217-2007, 2007.

- Rodríguez, S. and Cuevas, E.: The contributions of 'minimum primary emissions' and 'new particle formation enhancements' to the particle number concentration in urban air, *J. Aerosol Sci.*, 38, 1207–1219, 2007.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., González, Y., Ramos, R., Romero, P. M., Pérez, N., Querol, X., and Alastuey, A.: Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, PM₁, PM_{2.5} and PM_{2.5–10} concentrations in a coastal city, *Atmos. Environ.*, 42, 6523–6534, 2008.
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M., and Pirjola, L.: Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6384–6389, 2007.
- Rose, D., Wehner, B., Ketzel, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., and Wiedensohler, A.: Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1021–1031, doi:10.5194/acp-6-1021-2006, 2006.
- Ruuskanen, J., Tuch, Th., Ten Brink, H., Peters, A., Khlystov, A., Mirme, A., Kos, G. P. A., Brunekreef, H. E., Wichmann, H. E., Buzorius, G., Vallius, M., Kreyling, W. G., and Pekkanen, J.: Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities, *Atmos. Environ.*, 35, 3729–3738, 2001.
- Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., and Mantilla, E.: Geochemistry and origin of PM₁₀ in the Huelva region, Southwestern Spain, *Environ. Res.*, 103, 305–316, 2007.
- Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Sánchez-Rodas, D., Oliveira, V., Alastuey, A., Querol, X., and Gómez Ariza, J. L.: Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter, *Atmos. Environ.*, 42, 6487–6495, 2008.
- Sánchez de la Campa, A. M., Pio, C., de la Rosa, J. D., Querol, X., Alastuey, A., and González-Castanedo, Y.: Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain), *Environ. Res.*, 109, 671–681, 2009.
- Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J. D., Oliveira, V., Gómez-Ariza, J. L., Querol, X., and Alastuey, A.: Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain, *Chemosphere*, 66, 1485–1493, 2007.
- Second Position Paper on Particulate Matter, Report of CAFE Working Group on Particulate Matter, 20 December 2004 Clean Air For Europe, European Commission, 2004.
- Shi, J. P., Khan, A. A., and Harrison, R. M.: Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 235, 51–64, 1999.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvärinen, A. P., Lihavainen, H., and Kulmala, M.: The Role of Sulphuric Acid in Atmospheric Nucleation, *Science*, 327, 1234–1246, 2010.
- Stanier, C. O., Khlystov, A. Y., and Pandis, S. N.: Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS), *Atmos. Environ.*, 38, 3275–3284, 2004.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Charon, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodríguez, S., Schneider, J., Ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., and Wählin, P.: A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2561–2577, 2004.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M. D., and Fernández Patier, R.: Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7472–7477, 2009.
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., and Wiedensohler, A.: Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study, *Atmos. Environ.*, 36, 2215–2223, 2002.
- Wehner, B. and Wiedensohler, A.: Long term measurements of sub-micrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 867–879, doi:10.5194/acp-3-867-2003, 2003.
- Woo, K. S., Chen, D. R., Pui, D. Y. H., and McMurry, P. H.: Measurement of Atlanta aerosol size distributions: observation of ultrafine particle events, *Aerosol Sci. Tech.*, 34, 75–87, 2001.

Source apportionment of ultrafine particles in Huelva industrial city

R. Fernández-Camacho^{a,*}, S. Rodríguez^{a,b}, J. de la Rosa^a, A.M. Sánchez de la Campa^{a,c}, A. Alastuey^d, X. Querol^d, Y. González-Castanedo^a, I. Garcia-Orellana^e, S. Nava^f

^aUniversity of Huelva, Joint Research Unit to CSIC “Atmospheric Pollution”, Campus El Carmen, E21071, Huelva, Spain

^bIzaña Atmospheric Research Centre, AEMET Joint Research Unit to CSIC “Studies on Atmospheric Pollution”, La Marina 20, planta 6, Santa Cruz de Tenerife, E38071, Canary Islands, Spain

^cEstación Experimental del Zaidín, CSIC, C/Profesor Albareda 1, E18008 Granada, Spain.

^dInstitute of Environmental Assessment and Water Research IDAEA, CSIC, C/Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona, Spain

^eNational Accelerator Center, Avd. Thomas A. Edison 7, E-41092 Sevilla, Spain

^fDipartimento di Fisica and INFN Sezione di Firenze, via Sansone 1, I- 50019 Sesto Fiorentino, Italy

* Corresponding author at: ^aUniversity of Huelva, Joint Research Unit to CSIC “Atmospheric Pollution”, Campus El Carmen, E21071, Huelva, Spain. Tel.: +34 959219831; fax: +34 959219810.

E-mail address: rocio.fernandez@dgeo.uhu.es

Abstract

Urban air quality impairment by ultrafine particles has become in matter of concern due to adverse effects on human health. Most of studies on ultrafine particles in urban air quality have focused on vehicle exhaust emissions. We studied how industrial emissions contribute to ultrafine particle concentrations in downwind urban ambient air. This research is based on experimental data collected in the ambient air of Huelva industrial city (SW Spain) during 18 months: number of particles coarser than 2.5 nm (N), gaseous pollutants (SO₂, NO_x and O₃), particulate black carbon (BC) and levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5}. Hourly data on PM_{2.5} elemental composition were also analysed. The study city is affected by emissions from the “second largest Cu-smelter in Europe”, “phosphoric acid and fertilizer production plants” and an “oil refinery and petrochemical plant”. During the whole study period, vehicle exhausts and industrial emissions accounted for 50 ± 9% and 44 ± 7% as average, respectively. Industrial emissions were the main cause of high N concentrations (> 25500 cm⁻³). When daily mean levels of N were within the range 50000 – 25500 cm⁻³ (100 - 70th) the industrial and vehicle exhaust emissions accounted for 49 and 30%, respectively. In events when daily N values were within the range 14700 – 5000 cm⁻³ (50 – 1th), vehicle emissions accounted for 60% of N, being only the 30% of N linked to industrial emissions. High concentrations of ultrafine particles, SO₂ and toxic metals (As, Cu, Cd, Zn and Pb) were recorded when the study city suffered fumigations of the “Cu-smelter” plume. High PM_{2.5} concentrations were very frequently linked to aged polluted air (non fresh emissions). The results of this study evidence that the

contribution of some industrial emissions to ultrafine particles in ambient air is comparable (often higher) to that of vehicle exhaust emissions.

Keywords: ultrafine particles, industrial emissions, SO₂ gas precursor, heavy metals, vehicle exhausts

1. Introduction

Epidemiological studies performed during the last decades showed that in urban areas there is a relationship between the mass concentration of particles smaller than 10 and 2.5 μm aerodynamic diameter (PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively) and cardiovascular and respiratory morbidity (WHO, 2005). Because of this, standards for PM₁₀ and PM_{2.5} have been set in many countries. More recent studies are elucidating that some of the cardiovascular effects attributed to exposure to PM_{2.5} may be due to the involvement of ultrafine particles (diameter smaller than 0.1 μm ; Araujo & Nel, 2009; Araujo et al., 2008). Because of their very small size, ultrafine particles typically accounts for 80-90% of the total number concentrations and for < 10% of the PM_{2.5} particles mass concentration (Putaud et al., 2010 and references therein). Most of the PM_{2.5} mass concentrations ($\geq 90\%$) occur in the accumulation mode (0.1 – 1 μm , also so-called fine mode). As consequence ultrafine particles are not properly monitored with PM₁₀ and PM_{2.5} as air quality assessment metrics. The total number concentration of particles coarser than a given size (usually 3 or 10 nanometres) has been used as metric representative of ultrafine particles (e.g. Harrison & Jones, 2005; Puustinen et al., 2007). Size resolved measurements have been used for studying the sources and processes contributing to ultrafine particles (e.g. Charron & Harrison, 2003; Wehner & Wiedensohler, 2003; Casati et al., 2007). The correlation between particle number and PM_{2.5} concentrations in urban ambient air is rather weak (Putaud et al., 2010). In some urban areas it has been observed that organic matter and elemental carbon are the two only PM_{2.5} components that may significantly correlate with the particle number due to vehicle exhaust emissions (Rodríguez et al., 2007). Ultrafine particle pollution has become in matter of concern in such a way that standard for the emissions of particle number have been set for EURO-5b.

Most of studies on ultrafine particles in urban air have focused on vehicle exhaust emissions. Particles emitted by this source tend to be bimodal, exhibiting a nucleation mode (< 30 nm), constituted by sulphuric acid droplets that may be covered by condensed hydrocarbons, and a soot mode (50 – 200 nm; Kittelson, 1998; Charron & Harrison, 2003; Burtscher, 2005; Arnold et al., 2006; Rose et al., 2006). The formation rate of the nucleation mode particles is significantly influenced by ambient air conditions (e.g. wind speed, temperature and humidity; Casati et al., 2007). The soot mode is constituted by light absorbing elemental carbon, primary organic carbon, condensed metals and sulphate and some organic pollutants considered carcinogenic (e.g. polycyclic aromatic hydrocarbons; Morawska and Zhang, 2002).

Up to the date, modest attention has been paid to other potential major anthropogenic sources of ultrafine particles, even if it is well known that some activities may release high amounts of gaseous precursors. This is the case of some industrial activities that release high amounts of SO₂ and/or hydrocarbons. Sulphuric acid plays a key role in nucleation and new particle formation processes (Kulmala et al., 2004). These emissions result in gas to particle conversion that may prompt ultrafine (< 0.1 µm) and fine (0.1 – 1 µm) particles pollution. Nucleation of sulphur gases followed by particle growth by condensation and/or coagulation may result in the formation of ultrafine and fine particles and both result in PM_{2.5} pollution (especially the latter). These particles may be externally or internally mixed with trace elements linked to the industrial emissions.

Microphysical processes play a key role in the dynamic of ultrafine and fine particles (Raes et al., 2000). Life time of ultrafine particles is low (a few hours); they tend to grow by coagulation and condensation processes resulting in > 0.1 µm particles that may significantly contribute to PM_{2.5} concentrations. These accumulation mode particles (0.1 -1 µm) have a life time of about 10 days.

The development of techniques or methods for identifying the sources contributing to ultrafine particles is a major challenge in urban air quality nowadays. Several attempts have been performed. Receptor modelling techniques and PM_{2.5} chemical composition were used by Pey et al. (2009) to apportion the sources contributing to the number size distribution from 10 to 800 nm in Barcelona, Spain. Kleeman et al. (2009) quantified the sources contributing to ultrafine (< 0.1 µm) and 0.1 – 1.8 µm particles by chemical speciation of organic compounds in size resolved samples collected with a cascade impactor in California, US. Rodríguez and Cuevas (2007) proposed a method for identifying and quantifying the sources and processes contributing to ultrafine particles based on the relationship between particle number and black carbon concentrations in urban air.

In this study we focused on identifying the sources and processes contributing to the number concentration of particles coarser than 2.5 nm in an urban area affected by industrial emissions. Different methods were used. Particle number concentrations were analysed using: 1) 1-h data of black carbon, trace gases and meteorological parameters measured during two years, 2) 1-h resolution data of PM_{2.5} elemental composition, and 3) receptor modelling techniques based on 2-years data of 24-h average PM_{2.5} chemical composition. Results show that the contribution of industrial emissions to ultrafine particles in the urban ambient air of industrial cities is comparable to that of vehicle exhausts.

2. Methodology

2.1. Study area

Huelva has about 150 000 inhabitants. It is located in SW Spain (37°15'0"N, 6°57'0"W, 54 m.a.s.l), in the confluence of the Tinto and Odiel rivers (Fig. 1). Air pollutants are mostly emitted by vehicle exhausts and by industrial activities occurring in the two Estates placed at the south of the city, Punta del Sebo and Nuevo Puerto (Fig. 1). In Punta del Sebo, the second largest Cu smelter factory in Europe (which emits SO₂, H₂SO₄, As, Sb, Pb, Zn and Sn) and a fertilizer and phosphoric acid production plant (which emits NH₄⁺ and Na phosphate, phosphoric acid, sulphuric acid and sodium silicate) are placed. The stacks of these two industries are placed 200 meters distant each other. In Nuevo Puerto, a crude oil refinery and a petrochemical complex (which emits SO₂, NO_x, NH₃, Ni, V and a wide variety of hydrocarbons) are placed. Pollutants emitted by these industries are described in previous works (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007, 2008, 2009; Sánchez-Rodas et al., 2007; De la Rosa et al., 2010; Fernández-Camacho et al., 2010a) and in the European Pollution and Emission Register (<http://eper.ec.europa.eu/eper/>). These industrial emissions may reach Huelva city by the southern winds episodically linked to specific synoptic conditions or in an almost daily basis linked to the development of coastal breezes during daily light (Adame et al., 2010; Castell et al., 2010).

2.2. Experimental data

Concentrations of gaseous pollutants and levels and composition of atmospheric particulate matter were monitored in an urban background station (37°16'13.1", 6°55'30.9", m.a.s.l) placed at the University Campus "El Carmen" in the northern side of the city. The site is placed at about 7 km of Punta del Sebo Estate and about 14 km of Nuevo Puerto Estate. Moreover, two entry roads to the city are placed at about 500 m to the west and about 1000 m to the east of the measurement site. The measurements used for this study were collected from April 2008 to December 2009.

2.2.1. Particle number, black carbon, PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations

Particle number (N) concentration was monitored using an Ultrafine Condensation Particle Counter (UCPC, TSITM), model 3776. The instrument detects particles coarser than 2.5 nanometres (nm) and records data averaged at 1-min intervals operating in high flow mode (1.5 l/m) to minimize diffusion losses. Data coverage is around 70% for particle number. Because 80-90% of total number concentrations are due to particles < 0.1 µm, N is considered representative of ultrafine particles number concentration.

Black carbon (BC) concentration was monitored by placing a PM₁₀ impactor in the inlet of a Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) (ThermoTM, model Carusso 5012). Data were recorded every minute. The instrument measures the absorbance, at 637 nm wavelength, of particles deposited on the filter using measurements of both transmittance and reflectance at two different angles. The absorbance was converted to the mass concentration of BC using a mass absorption efficiency equal to 10.31 m²/g (Fernández-Camacho et al., 2010b). Data availability in this period is of about 90% for black carbon.

The airflow of the instruments was checked on a weekly basis with a bubble flow meter (GilibratorTM) and calibrated if it differed in more than 3% of the nominal airflow. The accuracy of the UCPC and MAAP used in this study was assessed in an inter-comparison with similar instruments in April 2008; differences in 10 minutes average data of UCPC and MAAP were of about 0.2% and 7%, respectively (see results in Fernández-Camacho et al., 2010b).

Data of PM₁₀ and PM_{2.5} were obtained by sampling on filter using EU reference methods. PM₁₀ was sampled using a Graseby Andersen reference high-volume sampler (68 m³h⁻¹, EN-12341 reference method). PM_{2.5} was sampled with a MCV-CAV high volume sampler (30 m³ h⁻¹, EN-14907). One 24-h duration sample (00 to 00 GTM) was collected every four days in 2008 and every eight days in 2009. Microquartz fiber filters were used (MUNKELLTM). Filters were conditioned at 20°C and 25% RH before weighting previous and after sampling. Blank field filters were also used.

A beta attenuation instrument (FAGTM FH-62) was used for monitoring PM₁₀ concentrations. Moreover, PM₁₀ and PM_{2.5} were measured with a GRIMMTM optical particle counter (model 1108). Hourly averaged data were converted to gravimetric equivalent using the PM₁₀ and PM_{2.5} data obtained by filter sampling and the EU standardized method (EC Working Group on Particle Matter Report, 2002).

2.2.2. Gaseous pollutants, meteorology and road traffic data.

Concentrations of gaseous pollutants (SO₂, NO_x and O₃) were monitored with 1-h resolution using reference methods of the European air quality directives (2008/50/EC). Meteorological parameters (wind speed and direction, temperature, relative humidity, pressure and global radiation), monitored in a less than 2 km distant station managed by the Meteorological State Agency (AEMET), and road traffic intensity data (number of vehicles·hour⁻¹), recorded in the two roads close to the measurement site, were also used. These data were obtained during 2008 and 2009 with 1h resolution.

2.2.3. Chemical composition of particles: samples collected on filter

Samples of PM₁₀ and PM_{2.5} collected on the microquartz fiber filters were chemically analysed using different techniques (ICP-OES, ICP-MS, Ion Chromatography and Elemental

Analysis) that allowed to obtain 60 elements and components (Querol et al., 2008). One half of each filter was digested in an acid media (2.5 ml HNO₃: 5 ml HF: 2.5 ml HClO₄). From acid digestion, the determinations of major and trace elements were performed using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Analysis of 5 mg of the NBS 1633b (fly ash) reference material (NIST; Gaithersburg, MD, USA) was performed as control. For most elements, average precision and accuracy were lower than the typical analytical errors (3-10%).

A soluble fraction of one quarter of each filter was extracted with MiliQ-grade deionised water at 60°C and analyzed by Ion Chromatography obtaining the major anions contents (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ and NH₄⁺). Sulphate was split into two components, sea-salt sulphate (ss-SO₄⁻) and non-sea-salt sulphate (nss-SO₄⁻) using the Na/SO₄⁻ ratio in sea water (=0.25). The remaining quarter of filter was used to determine the total C content with a LECO SC-144 DR instrument. The silica and carbonate content was indirectly determined by stoichiometry from the content of Ca, Mg and Al, on the basis of former experimental equations by Querol et al., (2001).

Total carbon was determined with a LECO analyser. In a set of 62 samples of PM₁₀ and 59 samples of PM_{2.5} additional analysis of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were performed by the Thermo Optical Transmittance technique (Birch and Cary, 1996) using a Sunset Laboratory™ instrument and the default temperature steps of the EUSAAR2 program. These EC data were used for determining the aerosol mass absorption efficiency by comparison with the absorption coefficient measured with MAAP. Then, mean black carbon (BC) concentrations were determined for each PM₁₀ and PM_{2.5} sampling. For determining the BC load in PM_{2.5}, the mean ratio of BC in PM_{2.5} / BC in PM₁₀ was used. A mass absorption efficiency of $10.31 \pm 0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ and a mean BC in PM_{2.5} / BC in PM₁₀ ratio equal to 0.74 ± 0.025 was obtained (see details in Fernández-Camacho et al., 2010b). Then, organic carbon for each PM₁₀ and PM_{2.5} sample was determined as the difference between TC and BC. Finally, organic matter was estimated by multiplying OC concentrations by 1.8 for taking into account the contribution of other atoms (Cozic et al., 2008).

A total of 136 samples of PM₁₀ and 134 samples of PM_{2.5} collected from April 2008 to December 2009 were analysed using this method (Table 1).

2.2.4. Chemical composition of particles: samples collected with streaker

A ‘streaker’ sampler (PIXE International Corporation) was employed for collecting samples of fine (< 2.5 µm aerodynamic diameter) and coarse (2.5-10 µm) particles with one hour resolution (D’Alessandro et al., 2003). A paraffin-coated kapton foil is used as an impaction surface for coarse particles and a Nuclepore filter as a fine particle collector.

A PIXE analysis was performed with 3 MeV protons from the 3 MV Tandatron accelerator of the LABEC laboratory of INFN in Florence, using external beam set-up (Chiari et al., 2005). The beam (20-30 nA) scanned the streak in steps corresponding to 1 h of aerosol sampling; each spot was irradiated for about 200 seconds. PIXE spectra were fitted using the GUPIX software package (Maxwell et al 1995) and elemental concentrations were obtained via a calibration curve from a set of thin standards of known areal density. Concentration uncertainties were around 5%, mainly coming from the uncertainties on thickness of standard foils (Chiari et al., 2006). Detection limits were about 10 ng/m³ for low-Z elements and 1 ng/m³ or below for medium-high Z elements.

The sampling with the streaker was performed from 15th to 22nd of October 2009. This allowed obtaining 1-h resolution elemental composition of fine (< 2.5 µm) and coarse particles (2.5 – 10 µm). Elemental composition included Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr and Pb as trace elements and Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K and Ca as major elements.

2.3. Data treatment

2.3.1 Components of ultrafine particles

In order to quantify the sources and processes contributing to the particle number concentrations, N was split in two components following the methodology described by Rodríguez and Cuevas (2007):

$$N1 = S1 \cdot BC \quad (1)$$

$$N2 = N - N1 \quad (2)$$

where $S1 = 6.9 \cdot 10^6$ particles/ng BC is the minimum slope observed in the N vs BC plot in our measurement site, and it represents the minimum number of particles formed/emitted per each nanogram of BC emitted by vehicle exhausts (Fig. 2).

N1 accounts for the minimum primary emissions of vehicle exhausts and it is constituted by the previously described soot mode (light absorbing elemental carbon, carbonaceous material, trace metals, etc..) and those components nucleating and condensing immediately after the emission (e.g. sulphate, condensed hydrocarbons and unburned oil). N2 accounts for those particles resulted by enhancement in the new particles formation processes in several contexts: during the dilution and cooling of the vehicle exhausts or in ambient air linked to photochemical processes and/or in gas-to-particle conversion process in precursors plumes. Details on the method were provided by Rodríguez and Cuevas (2007). It was previously applied to the study city by Fernandez-Camacho et al. (2010b) and to other European cities by Reche et al. (2011).

2.3.2. Source apportionment

The sources that contribute to the particle concentration were identified by performing Principal Component Analysis (PCA) followed by Varimax Rotation. Because the results of the PCA depend on the data set analysed, several combinations of variables were tested. The contribution of each source was quantified by Multi-Linear Regression Analysis (Thurston and Spengler, 1985). The sources contributing to particle number were identified with the number concentration and PM_{2.5} composition data. For PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{2.5-10}, bulk levels and composition data were analysed. Saharan events were excluded from the database in order to avoid the influence of external sources of sulphate, nitrate and other pollutants mixed with dust (Rodríguez et al., 2011).

3. Results and Discussion

3.1. Chemical composition of particles

Mean chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5}, from April 2008 to December 2009, in Huelva urban background station is shown in Table 1. An averaged value of $32.7 \pm 13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $19.3 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ was obtained. The most important contributors to PM_{2.5} were secondary inorganic compounds (sulphate, nitrate and ammonium) and organic matter, which accounted for 23% and 30% of PM_{2.5}, respectively. The load of sulphate was important, it accounted for 14% of PM_{2.5}. Because these compounds mostly occur in the $< 2.5 \mu\text{m}$ fraction, their absolute concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5} are close. As expected, the mineral dust and sea salt mostly occur in the coarse 2.5 - 10 μm fraction. The mean contribution of major species to PM₁₀ and PM_{2.5} (Table 1) is similar to that observed in other cities of Spain (Querol et al., 2004a, 2008). Mean concentrations of toxic trace metals of environmental interest, such as Pb, Ni, As, Cd, and Hg, is also included in Table 1 (EU directives 2004/107/EC and 2008/50/CE). The most important feature of the PM₁₀ and PM_{2.5} composition in Huelva is the high content in these metals. Concentrations of As, Cu, Zn, Se and Bi are 3 - 5 times higher than those typically observed in other European cities (Querol et al., 2004b, 2008; Rodríguez et al., 2007; Putaud et al., 2004). Observe that the mean concentration of As ($6.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) is slightly higher than the annual target value of the European standards (set to $6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ in PM₁₀; 2004/107/EC).

3.2. Influence of industrial emissions on composition and daily evolution of particles

Figure 3 shows the hourly average values of particle number (N, N1 and N2), BC and gaseous pollutants concentrations, of road traffic intensity, road traffic intensity / wind speed and of some meteorological parameters. Working days (Monday to Friday) and weekends are segregated in the analysis. The influence of vehicle exhaust and of industrial emissions on the particle number concentration tends to occur at different times of day. The sharp increase in the

road traffic intensity in the morning results in an abrupt rise in N, BC and NO_x concentrations due to vehicle exhaust emissions. The enhancement in the dilution conditions and air mass renewal due to the development of inland sea breeze after 09:00 GMT, results in a decrease in the concentration of these vehicle exhaust pollutants, even if the road traffic intensity does not decrease. The correlated weekly evolution of road traffic intensity / wind speed ratio and BC and NO_x concentrations points that fresh vehicle exhaust emissions and dilution/ventilation conditions modulate the behaviour of these pollutants (Fig. 3A).

The inland sea breeze blowing from 09:00 to 17:00 GMT is associated with an increase in the sulphur dioxide concentrations (Fig. 3B, 3C). This is attributed to the inland transport of plumes from the industrial Estates located at the south of Huelva (Fig. 1). Observe the correlation of daily evolution of SO₂, wind speed and solar radiation. The increase in the N/BC ratio and in N₂ concentrations observed during the inland blowing period is attributed to ultrafine particle formation in the SO₂ plumes. Fernández-Camacho et al. (2010b) showed that there is a strong statistical relationship between N₂ and SO₂, and between N₁ and NO_x, in such way that N₂ tend to show high values during fumigations of industrial plumes, whereas N₁ shows high values linked to vehicle exhaust emissions. Stanier et al. (2004) and Cheung et al. (2011) observed that high particle number concentration in industrial SO₂ plumes were due to nucleation particles burst linked to the sulphuric acid / sulphate particles. During the morning NO_x maximum period, when ultrafine particles were linked to vehicle exhaust emissions, N typically showed an average value of $23000 \pm 24391 \text{ cm}^{-3}$, and N₂ accounted by 53% of N, whereas during the noon – afternoon SO₂ maximum due to the impact of the industrial plumes, N typically showed an average value of $29000 \pm 24399 \text{ cm}^{-3}$, and N₂ accounted by 70% of N.

The mean daily evolution (hourly values) of N, SO₂ and NO_x and of PM_{2.5} elemental composition observed during the weekdays (Monday to Friday) and weekends (Saturday - Sunday) of the streaker campaign (15th to 22nd October 2009) is shown in Figure 4. The two types of ultrafine particle episodes are recognized:

- Fresh road traffic emissions. These are observed during the morning rush hours of the working days and are associated with high concentrations of typical road dust elements (Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Ti and Mn; Amato et al., 2009).
- Fresh industrial plumes. These events are associated with high concentrations of trace metals (As, Cu, Zn, Se, Pb and P) during the central part of daylight (10:00-17:00 GMT) due to inland transport of the industrial plumes both during weekdays and weekends.

The occurrence of high N and trace metal concentrations due to the impact of the industrial (SO₂ containing) plumes is clearly observe in Figure 5A. Observe that several events of N and As concentrations as high as 100000 cm^{-3} and $18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ occurred during the streaker campaign. Because the stacks of the Cu smelter and fertilizer plants are very close in Punta the

Sebo Estate (Fig. 1), simultaneous high As and P events occurred due to mixing of the plumes during inland transport.

The hourly evolution of S (in $PM_{2.5}$) and bulk $PM_{2.5}$ is compared with that of N and Zn (in $PM_{2.5}$) in Figure 5B. It can clearly be observed that $PM_{2.5}$ and S concentrations do not properly detect the fumigations of the industrial plumes. Only in the fumigations occurred the 17th of October an increase in S concentrations is observed. Moreover, high S and bulk $PM_{2.5}$ concentrations were observed during period of non-fumigations or fresh emissions, e.g. 16th October at night. This indicates that S and $PM_{2.5}$ concentrations are linked to non-fresh emissions, i.e. they are aged grown particles occurring in the accumulation mode (0.1 -1 μm). In contrast, the high N and SO_2 concentrations are attributed to fresh ultrafine sulphuric acid / sulphate formation in the industrial plumes (Fig. 5A). The contribution of this ultrafine sulphuric acid / sulphate to bulk S (in $PM_{2.5}$) is as low that it does not result in significant increases in the concentration of the S (Fig. 5B). A similar behaviour was identified in Milan (Italy) and Barcelona (Spain) by Rodríguez et al (2007); they observed that high $PM_{2.5}$ concentrations were associated with particle growth due to condensation of ammonium-nitrate and ammonium-sulphate in aged air, whereas fresh emissions resulted in much more important increases of ultrafine than in $PM_{2.5}$ particles. The streaker data showed that S, V, Ni, Cr and Br did not show a daily pattern, and high concentrations of these elements were recorded under specific events.

Observe in Figure 5C how N exhibits a high correlation with elements linked to the fresh industrial Cu smelter emissions (e.g. Zn, Cu and Pb, r : 0.48 – 0.64) and phosphoric acid based fertilizer plant (e.g. P, r = 0.44). In contrast, $PM_{2.5}$ shows high correlation with compounds linked to aged emissions of the oil refinery (S, V and Ni; r : 0.4 – 0.6) and road dust (Fe, Ca, K, Al and Sr; r : 0.3 – 0.4).

3.3. Ultrafine particles episodes

A classification of ultrafine particles events was performed. This was done by identifying the pollutants that tend to increase simultaneously with hourly particle number concentration N. Although this is semi-subjective classification, it allows identifying the most frequent scenarios in which ultrafine particles events occurs. Eight types of events, in which N experiences simultaneous increases with NO_x , SO_2 , BC and/or solar radiation, were considered (Table 2). Most frequent time of occurrence and mean concentrations of the measured parameters is included in the analysis. The overall results show that:

- About 29% of the increases in hourly N concentrations occurred during in the morning (08:00 GMT) and were concurrent with increases in NO_x and BC concentrations. These type 1 events are attributed to vehicle exhaust emissions.

- About 31% of the increases in N were simultaneous with increases in SO₂ concentrations (type 2, 4, 6 and 8). Most of these events occurred from 13:00 to 14:00 GMT, when industrial plumes typically reach the measurement site. In most of these events (21% of all N increases) NO_x was the only pollutant that experienced a simultaneous increase with SO₂ and N (type 6, Fig. 6B).
- In about 20% of the events, no increase in the measured pollutants was observed during the increases in N concentrations. These type 3 events mostly occurred at noon, when simultaneous increases in N and in solar radiation were observed (Fig. 6A).

Figures 7A and 7B show the mean N versus SO₂ and O₃ concentrations recorded in all events (data included in Table 2). It can clearly be observed how particle number tends to increase with SO₂ and O₃ concentrations. In fact, the highest N concentrations are recorded during events type 6 ($N = 80891 \text{ cm}^{-3}$), which are associated with the highest SO₂ ($28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and O₃ ($98 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) concentrations. This result suggest a significant involvement of photochemistry in the processes involved in the SO₂ to ultrafine particles conversion within the industrial plumes during the inland transport prompted by sea breeze. Observe how the N2 contribution to N increase with O₃ concentrations (Fig. 7D). The contribution of N1 to N is only significant during events type 1 (primary vehicle exhaust emissions), when it reaches a 37% (Table 2). The contribution of N2 particles to N is also high during events type 3 and 5, even if SO₂ concentrations are low ($8 - 9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The relationship between N2 and O₃ during these events (within a linear trend similar to that observed in all events) suggests an involvement of photochemical processes. The fact that increases in SO₂ concentrations were not observed in these events could be due to SO₂ is consumed by conversion to sulphate, or other species than SO₂ are involved in the nucleation and subsequent particle growth (e.g. organic species; Zhang et al., 2004b; Kulmala et al., 2007; Laaksonen et al., 2008; Metzger et al., 2010; Sipilä et al., 2010; Hamed et al., 2010).

3.4. Source contribution to particle number and PM_{2.5} concentrations

The sources that contribute to ultrafine particles were identified by applying PCA and varimax rotations to data of particle number concentration data and the PM_{2.5} chemical composition. Different combination of variables was tested (e.g. N and PM_{2.5} composition, N1, N2 and PM_{2.5} composition, including trace gases and/or meteorological parameters). In all the analysis, two Principal Components (PCs) were persistently observed, associated with vehicle exhaust and fresh industrial emissions. One of these PCA is shown in Table 3, where three PCs are observed:

- PC-1 shows a high association with species linked to industrial emissions of the Cu-smelter (nss-SO_4^- , As, Sb, Pb, Zn and Sn), phosphoric acid – fertilizer plant (nss-SO_4^- ,

P and NH_4^+) and the oil refinery (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , V and Ni). The presence of N2 in this PC is attributed to the ultrafine sulphate particle formation in the plume during the inland transport prompted by sea breeze. The association of N2 in this factor is in agreement with the above described results obtained with the streaker, which showed high concentrations of N and trace metals during fumigations of the industrial SO_2 plumes (Fig. 4B and 5A).

- PC-2 is associated with road traffic emissions: vehicle exhaust emissions (OM and N1) plus road dust (Al, Ca, Fe, Ti, Mn and K). The association of this PC with particle number (N1) is due to vehicle exhaust emissions, being the contribution of road dust considered almost negligible (road dust is mostly coarse, with a high contribution to mass, but low to number concentrations). The association of road dust in this PC is attributed to the simultaneous (correlated) increases of road dust and vehicle exhaust components during the morning rush hours (e.g. Fig. 4A). The presence of N1 in this PC is in agreement with the above described weekly cycles of NO_x and N1 particles, which exhibited high values during the rush hours of the working days (Fig. 3).
- PC-3 shows high factor loading for typical sea salt components (Cl, Na and Mg). As expected, neither of the particle number components, N1 or N2, was associated with this factor.

Only two identified sources contributed significantly to the particle number N: road traffic accounted for $50 \pm 9\%$, whereas industrial emissions accounted for $44 \pm 7\%$ of N (Fig. 8). The contribution of sea salt was negligible ($<1\%$), whereas the undetermined fraction (difference between measured N and the sum of the identified sources) accounted for 4% (Fig. 8). The contribution of these two sources to ultrafine particle concentration in ambient air is of the same magnitude: the daily mean contribution of each of these source to the particle number concentration exhibit values within the range $10000 - 30000 \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 9). Observe how industrial emissions may frequently contribute with $20000 - 30000 \text{ cm}^{-3}$ to the particle number and may result in As concentrations within the range $10 - 25 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (Fig. 9B). In Figure 10 the daily mean averaged values of the particle number N, classified from the highest to the lowest concentration (percentile 100 to 1), and the contribution of the observed sources are shown. Observe how N values $> 25500 \text{ cm}^{-3}$ (70 Pth) are mainly induced by industrial emission, whereas for N values $< 14700 \text{ cm}^{-3}$ (50Pth) the vehicle exhaust contribution is more important. For daily mean levels of N within the range $50000 - 25500 \text{ cm}^{-3}$ (100 - 70th) the industrial and vehicle exhaust emissions accounted for 49 and 30%, respectively. For daily N values within the range $14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$ (50 - 1th), vehicular emissions accounted for 60% of N, being only the 30% of N linked to industrial emissions. Observe the sharp increase in the concentrations of As, Cd, Pb and P (linked to the Cu smelter and fertilizer production plants) when N concentrations

higher than $70P^{th}$ are recorded (Fig. 10B). In contrast, compounds linked to vehicle exhaust and road dust emissions increases progressively from low to high N events (Fig. 10C).

The potential contribution of new particle formation in ambient air linked to photochemical processes, typically occurring under low concentrations of primary pollutants (e.g. NO_x and SO_2 ; Rodríguez et al., 2005, 2009; Hamed et al., 2007, was not identified in our PCA, being this attributed to the fact that any chemical tracer of such process was analysed. The features of the type 3 events we observed in the time series analysis strong suggest that these events occur in our study area. In fact, these events could account for the unexplained variance in the PCA ($\sim 37\%$) and for the unaccounted fraction in the sources contribution (4%; Fig. 8). Pey et al. (2009) identified such photochemically induced new particle formation events in Barcelona, and concluded that they accounted for 3% of the number of particle > 10 nm and for 23% of particles 10-20 nm.

The high impact to these industrial emissions on the ultrafine particles concentration is clearly observed in Figure 11, where the number and black carbon concentration in several European cities is plotted (Reche et al., 2011). In Huelva, BC concentrations exhibit a maximum during the morning rush hours, as in the other EU cities due to the dominant role of vehicle exhaust emissions. However, the particle number concentration in Huelva shows a distinct maximum during the noon-afternoon due to the impact of the industrial plumes over the city. Because of this, N concentrations in Huelva are much higher than in other cities, even if BC levels in Huelva are significantly lower.

4. Conclusions

Studies performed during the last decade showed that vehicle exhausts are the most important source of ultrafine particles in urban ambient air. Thus, because of the adverse effect linked to the exposure to this type of pollution, limit values for the particle number will come into force in forthcoming emission standards in the European Union. The results of this study show that some industrial emissions result in ultrafine particles pollution in downwind populated areas. This is the case of Huelva industrial city, where the second largest Cu-smelter plant of Europe, a phosphoric acid and a fertilizer plants, an oil refinery and a petrochemical plant are placed. These sources release SO_2 , trace metals and hydrocarbons, among other pollutants. As average during the whole study period, vehicle exhausts and industrial emissions accounted for $50 \pm 9\%$ and $44 \pm 7\%$, respectively. Industrial emissions were the main cause of high N concentrations (daily averages $> 25500 \text{ cm}^{-3}$). When daily mean levels of N were within the range $50000 - 25500 \text{ cm}^{-3}$ ($100 - 70^{th}$) the industrial and vehicle exhaust emissions accounted for 49 and 30%, respectively. In events when daily N values were within the range $14700 - 5000 \text{ cm}^{-3}$ ($50 - 1^{th}$), vehicular emissions accounted for 60% of N, being only the 30% of N linked to industrial emissions. The load of ultrafine particles linked to vehicle exhaust

emissions maximized during the morning rush hours, whereas the load of industrial ultrafine particles was maxima during the noon-afternoon period. Plume fumigations and photochemically induced SO_2 to sulphuric acid/sulphate conversion processes contributed to this noon-afternoon maximum of industrial ultrafine particles load in the ambient air. High concentrations of ultrafine particles, SO_2 and toxic metals (As, Cu, Cd, Zn and Pb) were recorded when the study city suffered fumigations of the “Cu-smelter” plume.

High $\text{PM}_{2.5}$ concentrations were very frequently linked to aged polluted air (non fresh emissions). The results of this study evidence that the contribution of some industrial emissions to ultrafine particles in ambient air is comparable (often higher) to that of vehicle exhaust emissions.

Acknowledgments

This study has been carried out within the framework of several research projects: AER-REG (P07-RNM-03125; Regional Ministry of Innovation, Science and Enterprise of the Andalusian Autonomous Government), GRACCIE (CSD2007-00067; Ministry of Science and Innovation of Spain) and EPAU (B026/2007/3-10.1; Ministry of Environment of Spain). We would like to thank to AEMET for providing the meteorological data and the Council of Huelva for providing the road-traffic intensity data.

References

- Adame, J.A., Bolívar, J.P., Morena, B., 2010. Surface ozono measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environmental Science and Pollution Research* 17(2), 335-368.
- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C.R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Mantilla, E., García dos Santos, S., 2006. Identification and chemical characterisation of industrial PM sources in SW Spain. *Journal of Air Waste Management* 56, 993-1006.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment* 43, 2770-2780.
- Araujo, J.A., Barajas, B., Kleinman, M., Wang, X., Bennett, B.J., Gong, K.W., Navab, M., Harkema, J., Sioutas, C., Lusi, A.J., Nel, A.E., 2008. Ambient particulate pollutants in the ultrafine range promote early atherosclerosis and systemic oxidative stress. *Circulation Research* 102(5), 589-596.
- Araujo, J.A., Nel, A.E., 2009. Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress. *Particle and Fibre Toxicology* 6, 24, doi:10.1186/1743-8977-6-24.
- Arnold, F., Pirjola, L., Aufmhoff, H., Schuck, T., Lähde, T., Hämeri, K., 2006. First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation. *Atmospheric Environment* 40, 7097-7105.
- Burtscher, H., 2005. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Science and Technology* 36, 896-932.
- Cantor, K.P., Lubin, J.H., 2007. Arsenic, internal cancers and issues in inference from studies of low-level exposures in human populations. *Toxicology and Applied Pharmacology* 222, 252-257.
- Casati, R., Scheer, V., Vogt, R., Benter, T., 2007. Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment* 41, 2125-2135.
- Castell, N., Mantilla, E., Salvador, R., Stein, A.F., Millán, M., 2010. Photochemical model evaluation of the surface ozone impact of a power plant in a heavily industrialized area of southwestern Spain. *Journal of Environmental Management* 91, 662-676.
- Charron, A., Harrison, R.M., 2003. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment* 37, 4109-4119.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment* 45, 2651-2662.
- Chiari, M., Del Carmine, P., Garcia Orellana, I., Lucarelli, F., Nava, S., Paperetti, L., 2006. Hourly elemental composition and source identification of fine and coarse PM₁₀ in an Italian urban area stressed by many industrial activities. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 249, 584-587.

- Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K.N., Flynn, M., Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Henne, S., Collaud Coen, M., Petzold, A., Baltensperger, U., 2008. Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 407-423.
- D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Mandò, P.A., Marcazzan, G., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A., 2003. Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns. *Journal of Aerosol Science* 34(2), 243-259.
- De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Stein, A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain), *Atmospheric Environment* 44, 4595-4605.
- EC Working group on particulate matter: REPORT – guidance to member states on PM10 monitoring and intercomparisons with the reference method, January 2002.
- Englyst, V., Lundström, N-G., Gerhardsson, L., Rylander, L., Nordberg, G., 2001. Lung cancer risks among lead smelter workers also exposed to arsenic. *The Science of the Total Environment* 273, 77-82.
- EU, 2004. 2004/107/CE. Council Directive relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. The Council of the European Union.
- EU, 2008. 2008/50/EC Council Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal L 152, 11/06/2008 P. 0001-0044.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010a. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research* 96, 590-601.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2010b. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 9615-9630.
- Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kulmala, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., 2007. Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 355-376.
- Hamed, A., Birmili, W., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Asmi, A., Wehner, B., Spindler, G., Jaatinen, A., Wiedensohler, A., Korhonen, H., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., 2010. Changes in the production rate of secondary aerosol particles in Central Europe in view of decreasing SO₂ emissions between 1996 and 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 1071-1091.
- Harrison, R.M., Jones, M.R., Collins, G.C., 1999. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 309-321.
- Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science* 29, 575-588.

- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., Jakober, C.A., Fine, P.M., Hays, M.D., Schauer, J.J., Hannigan, M.P., 2009. Source apportionment of fine (PM_{1.8}) and ultrafine (PM_{0.1}) airborne particulate matter during a severe winter pollution episode. *Environmental Science and Technology* 43(2), 272-279.
- Birmili, W., and McMurry, P., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science* 35, 143-176.
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H., Petäjä, T., Junninen, H., Dal Maso, M., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K. E. J., and Kerminen, V.-M., 2007. Towards direct measurement of atmospheric nucleation. *Science* 318, 89-92.
- Laaksonen, M., Kulmala, M., O'Dowd, C.D., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., Lehtinen, K.E.J., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Aalto, P., Petäjä, T., Sogachev, A., Yoon, Y.J., Lihavainen, H., Nilsson, D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Fuzzi, S., Hoffmann, T., Arnold, F., Hanke, M., Sellegri, K., Umann, B., Junkermann, W., Coe, H., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Worsnop, D.R., Riekkola, M-L., Hyötyläinen, T., Viisanen, Y., 2008. The role of VOC oxidation products in continental new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2657-2665.
- Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., Campbell, J.L., 1995. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 95, 407-421.
- Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Riipinen, I., Kulmala, M., Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Baltensperger, U., 2010. Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* 107, 6646-6651.
- Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49, 1045-1058.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., 2009. Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city. *Atmospheric Environment* 43, 4407-4415.
- Putaud, J-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mialopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodríguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate

- matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
- Puustinen, A., Hämeri, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., De Hartog, J., Meliefste, K., Ten Brink, H., Kos, G., Katsouyanni, K., Karakatsani, A., Kotronarou, A., Kavouras, I., Meddings, C., Thomas, S., Harrison, R., Ayres, J.G., Van der Zee, S., Hoek, G., 2007. Spatial variation of particle number and mass over four European cities. *Atmospheric Environment* 41, 6622-6636.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004a. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science* 35, 1151-1172.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004b. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334-335, 359-376.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Partier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964–3979.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240.
- Reche C, Querol X, Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Dall’Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. Variability of levels of PM, black carbon and particle number concentration in selected European cities. *Atmospheric Chemistry Physics Discussions* 11, 8665-8717.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J-P., Martins-Dos Santos, S., de Roselli, D., 2005. Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy—relationship to air quality monitoring. *Atmospheric Environment* 39, 6734-6746.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. The contributions of ‘minimum primary emissions’ and ‘new particle formation enhancements’ to the particle number concentration in urban air. *Journal of Aerosol Science* 38, 1207-1219.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., Dell’Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Kin-Fai, H., Harrison, R.M., Tardivo, R., Scarnato, B., & Gianelle, V.,

2007. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona & London. *Atmospheric Chemistry Physics* 7, 2217-2232.
- Rodríguez, S., González, Y., Cuevas, E., Ramos, R., Romero, M., Abreu-Afonso, J., Redondas, A., 2009. Atmospheric nanoparticle observations in the low free troposphere during upward orographic flows at Izaña Mountain Observatory. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 6319-6335.
- Rodríguez, S., Alastuey, A., Alonso-Pérez, S., Querol, X., Cuevas, E., Abreu-Afonso, J., Viana, M., Pandolfi, M., de la Rosa, J., 2011. Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 11, 8841-8892.
- Rose, D., Wener, B., Ketzel, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., Wiedensohler, A., 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1021-1031.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM₁₀ in the Huelva region, Southwestern Spain, *Environmental Research* 103, 305-316.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Sánchez-Rodas, D., Oliveira, V., Alastuey, A., Querol, X., Gómez Ariza, J.L., 2008. Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter. *Atmospheric Environment* 42, 6487-6495.
- Sánchez de la Campa, A.M., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., González-Castanedo, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research* 109, 671-681.
- Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Oliveira, V., Gómez-Ariza, J.L., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 66, 1485-1493.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R.L., Hyvärinen, A.P., Lihavainen, H., Kulmala, M., 2010. The Role of Sulphuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science* 327, 1234-1246.
- Stanier, C.O., Khlystov, A.Y., and Pandis, S.N., 2004. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment* 38, 3275-3284.
- Thurston, G.D. and Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9-25.
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., Wiedensohler, A., 2002. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* 36, 2215-2223.
- Wehner, B., Wiedensohler, A., 2003. Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 867-879.

WHO, 2005. Air Quality Guidelines Global Update.
<http://www.euro.who.int/Document/E90038.pdf>.

Woo, K.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H., McMurry, P.H., 2001. Measurement of Atlanta aerosol size distributions: observation of ultrafine particle events. *Aerosol Science and Technology* 34 (1), 75–87.

Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T., Molina, M. J., 2004b. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids, *Science* 304, 1487-1490.

Table 1. Mean chemical composition PM₁₀ and PM_{2.5} in Huelva from April 2008 to December 2009. NS: number of samples.

NS	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM _{2.5-10}	
	136		134		134	
	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%
PM	32.7		19.3		13.4	
OM	5.8	18	5.8	30	0.0	0
BC	0.8	2	0.6	3	0.2	2
nss-SO ₄ ²⁻	3.0	9	2.7	14	0.3	2
NO ₃ ⁻	2.6	8	1.0	5	1.6	12
NH ₄ ⁺	0.8	3	0.8	4	0.0	0
Na	1.3	4	0.5	3	0.8	6
Cl ⁻	1.2	4	0.2	1	1.0	7
ss-SO ₄ ²⁻	0.3	1	0.1	1	0.2	1
CO ₃ ⁼	2.2	7	0.8	4	1.5	11
SiO ₂	4.6	14	1.3	6	3.3	25
Al ₂ O ₃	1.5	5	0.4	2	1.1	8
Ca	1.0	3	0.4	2	0.7	5
K	0.4	1	0.2	1	0.2	1
Mg	0.3	1	0.1	0	0.2	1
Fe	0.6	2	0.2	1	0.4	3
PO ₄ ³⁻	0.2	1	0.1	0	0.1	1
	ngm^{-3}	‰	ngm^{-3}	‰	ngm^{-3}	‰
Ti	46.5	1.4	17.8	0.9	28.7	2.1
V	5.3	0.2	3.4	0.2	1.9	0.1
Cr	2.3	0.1	1.6	0.1	0.7	0.1
Mn	9.6	0.3	4.0	0.2	5.6	0.4
Co	0.3	<0.1	0.2	<0.1	0.1	<0.1
Ni	3.7	0.1	2.3	0.1	1.4	0.1
Cu	45.3	1.4	31.2	1.6	14.1	1.1
Zn	47.4	1.4	37.3	1.9	10.1	0.8
As	6.2	0.2	5.1	0.3	1.1	0.1
Se	2.1	0.1	1.7	0.1	0.4	<0.1
Rb	1.2	<0.1	0.4	<0.1	0.8	0.1
Sr	6.2	0.2	1.3	0.1	4.9	0.4
Mo	12.2	0.4	0.7	<0.1	11.5	0.9
Cd	0.7	<0.1	0.6	<0.1	0.1	<0.1
Sn	2.6	0.1	1.5	0.1	1.1	0.1
Sb	1.6	<0.1	0.8	<0.1	0.8	0.1
Ba	31.9	1.0	19.7	1.0	12.2	0.9
Pb	14.4	0.4	10.8	0.6	3.6	0.3
Bi	0.9	<0.1	0.8	<0.1	0.1	<0.1
	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%	$\mu\text{g m}^{-3}$	%
PM	32.7		19.3		13.4	
Σ chemistry	26.9	82.1	15.2	78.5	11.7	87.3
SIC	6.4	19.6	4.5	23.4	1.9	14.2
OM	5.8	17.8	5.8	30.0	0.0	0.2
BC	0.8	2.5	0.6	3.1	0.2	1.5
Mineral dust	10.8	32.9	3.3	17.0	7.5	55.9
Marine	2.9	8.7	0.9	4.4	2.0	15.0

Table 2. Classification of ultrafine particles events. Type, characteristic, frequency, most frequent time of occurrence (GMT), and concentrations of the considered pollutants.

Type of events	N peak correlated with	F	time	N	N1	N2	NO _x	SO ₂	BC	O ₃
				cm ⁻³	%	%	µg·m ⁻³	µg·m ⁻³	ng·m ⁻³	µg·m ⁻³
NO_x involved		36%								
type-1	NO _x and BC	29%	8:00	22352	37	63	52	8	1351	50
type-5	NO _x	7%	13:00	45989	7	93	33	8	497	74
SO₂ involved		31%								
type-2	SO ₂ , BC and NO _x	5%	13:00	33828	16	84	30	20	807	81
type-4	SO ₂	4%	14:00	71989	6	94	20	25	622	82
type-6	SO ₂ and NO _x	21%	13:30	80891	5	95	32	28	608	98
type-8	SO ₂ and BC	1%	11:00	23466	14	86	6	12	472	75
only BC involved		14%								
type-7	BC	14%	11:00	18080	20	80	18	7	603	69
non primary pollutants		20%								
type-3	only solar radiation	20%	12:00	36994	9	91	20	9	505	76

Table 3. Factor loading of the Principal Components Analysis (followed by a varimax rotation) obtained with daily data of PM_{2.5} chemical components N1 and N2 components of particle number.

	PC-1	PC-2	PC-3
	industrial	vehicles	sea salt
OM	0.37	0.57	-0.10
N1	0.52	0.59	-0.10
N2	0.57	0.26	-0.06
nss-SO ₄ ²⁻	0.84	-0.02	-0.14
NO ₃ ⁻	0.51	0.26	-0.14
NH ₄ ⁺	0.87	0.05	-0.29
Na	-0.08	-0.06	0.86
Cl ⁻	0.15	-0.03	0.81
Mg	-0.13	0.33	0.83
Al	0.13	0.76	-0.21
Ca	-0.07	0.89	0.14
Fe	0.14	0.95	0.05
Ti	0.14	0.46	0.25
Mn	0.26	0.83	0.12
K	0.29	0.71	0.13
P	0.67	0.10	0.10
As	0.83	0.26	0.16
Pb	0.86	0.21	0.28
Cd	0.88	0.18	0.32
V	0.82	0.25	-0.09
Ni	0.74	0.29	0.02
Zn	0.61	0.11	0.31
Cu	0.44	0.13	-0.05
Bi	0.81	0.07	0.39
Mo	0.53	-0.01	0.21
Sn	0.71	0.44	0.20
Sb	0.41	0.30	-0.29
% Var	39.20	12.00	11.70

Figure Captions

Figure 1. Map of Huelva. Green lines indicate main roads and motorways around Huelva city. Punta del Sebo and Nuevo Puerto Industrial Estates and the University Campus measurement site are highlight

Figure 2. Number N versus black carbon BC concentrations.

Figure 3. Hourly average values of particles (N, N1 and N2), BC concentrations and gaseous pollutant (NO_x and SO_2) concentrations, and of road-traffic intensity, the road-traffic intensity (number of vehicles/hour)/wind speed ratio, of the N/BC ratio and solar radiation, for working days, Saturdays and Sundays during 2008-2009.

Figure 4. Daily evolution (hourly values) of particle number (N), gaseous pollutants (NO_x and SO_2) and Fe, Al, Zn, Cu and As in $\text{PM}_{2.5}$ averaged during weekdays (Monday - Friday) and weekends (Saturday - Sunday) during the streaker camping.

Figure 5. A-B) Hourly average values of particle number (N), SO_2 , NO_x and some trace metal (As, Cu and Zn) and sulphur in $\text{PM}_{2.5}$. C) Correlation coefficient between N and all the elements analysed in $\text{PM}_{2.5}$. All data has hourly time resolution.

Figure 6. A) Example of event type 3. B) Example of event type 6.

Figure 7. Scatter plot of particle number N (A and B) and N2 (C and D) versus SO_2 and O_3 concentrations. The number close to each dot indicate the type of event described in Table 2. A and B) Dotted lines indicate \pm standard deviation.

Figure 8. Contribution to N (% and cm^{-3}) of the different factors identified by the PCA analysis.

Figure 9. Daily averaged values of BC, As and of the particle number N linked to vehicle exhaust and industrial emissions.

Figure 10. A) Daily averaged values of N classified from highest to lowest values highlighting the contribution of the industrial, vehicle exhaust and undetermined fraction contributions. The associated concentrations of As, Cd, P, Pb, Al, Fe and BC are plotted in B and C.

Figure 11. Daily evolution of black carbon (BC), particle number (N) and the number to black carbon ratio (N/BC) in several European / European Union cities. N_x : number concentrations of particles with a size higher than x nanometers. Data from Santa Cruz (Spain), Barcelona (Spain), London (UK) and Lugano (Switzerland) provided by Reche et al. (2011).

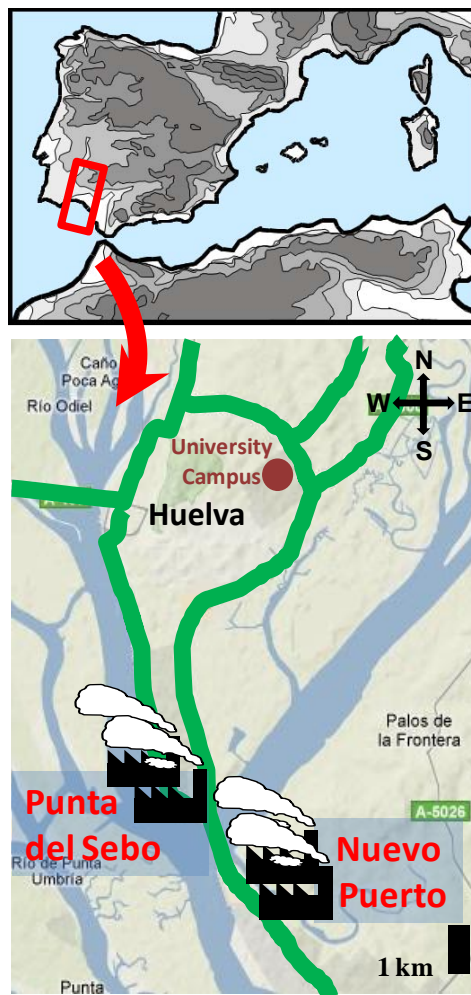


Figure 1

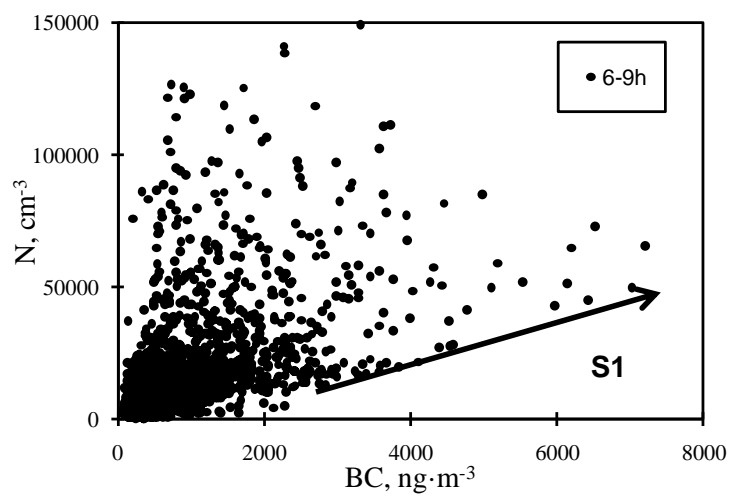


Figure 2

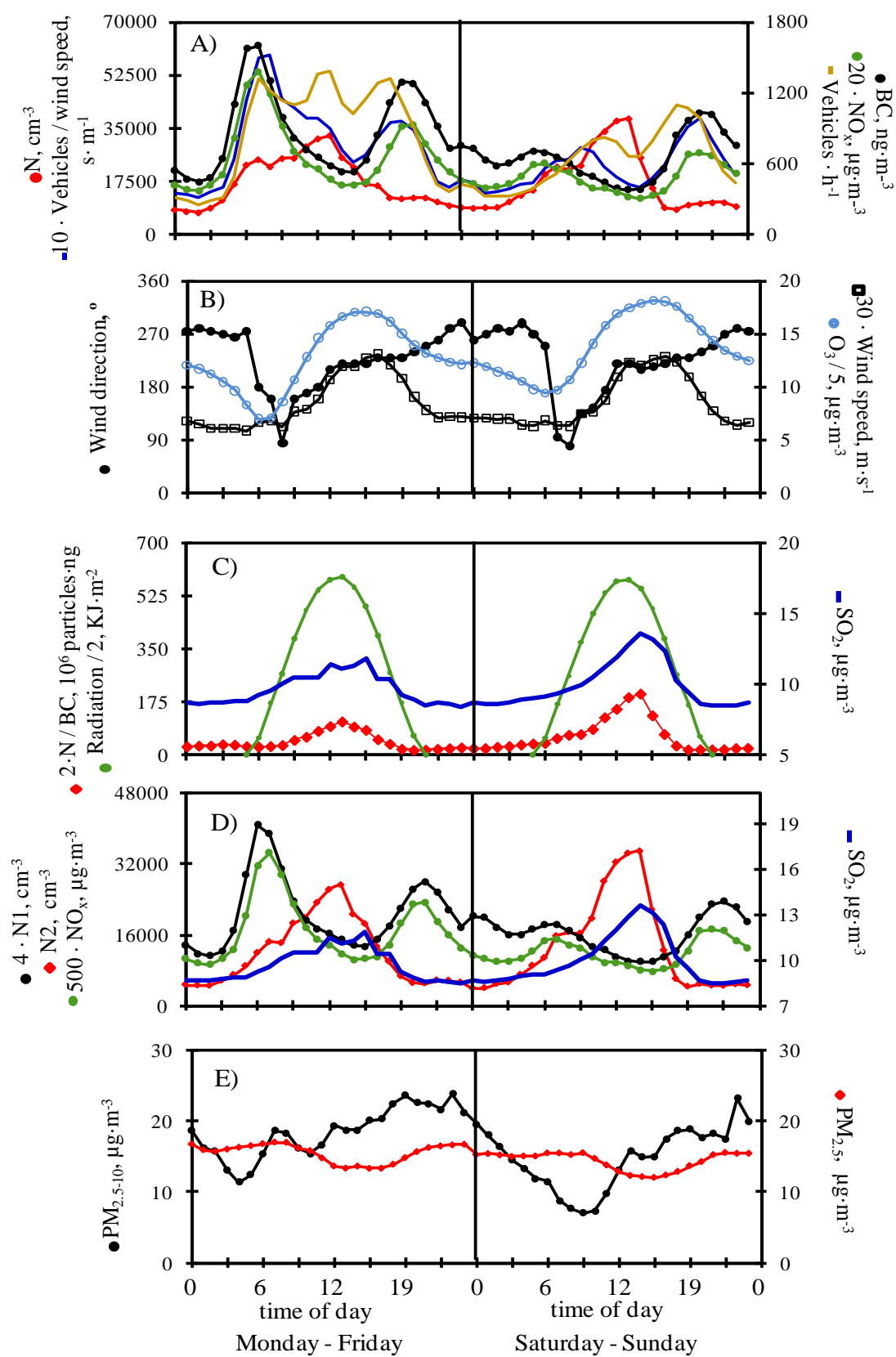


Figure 3

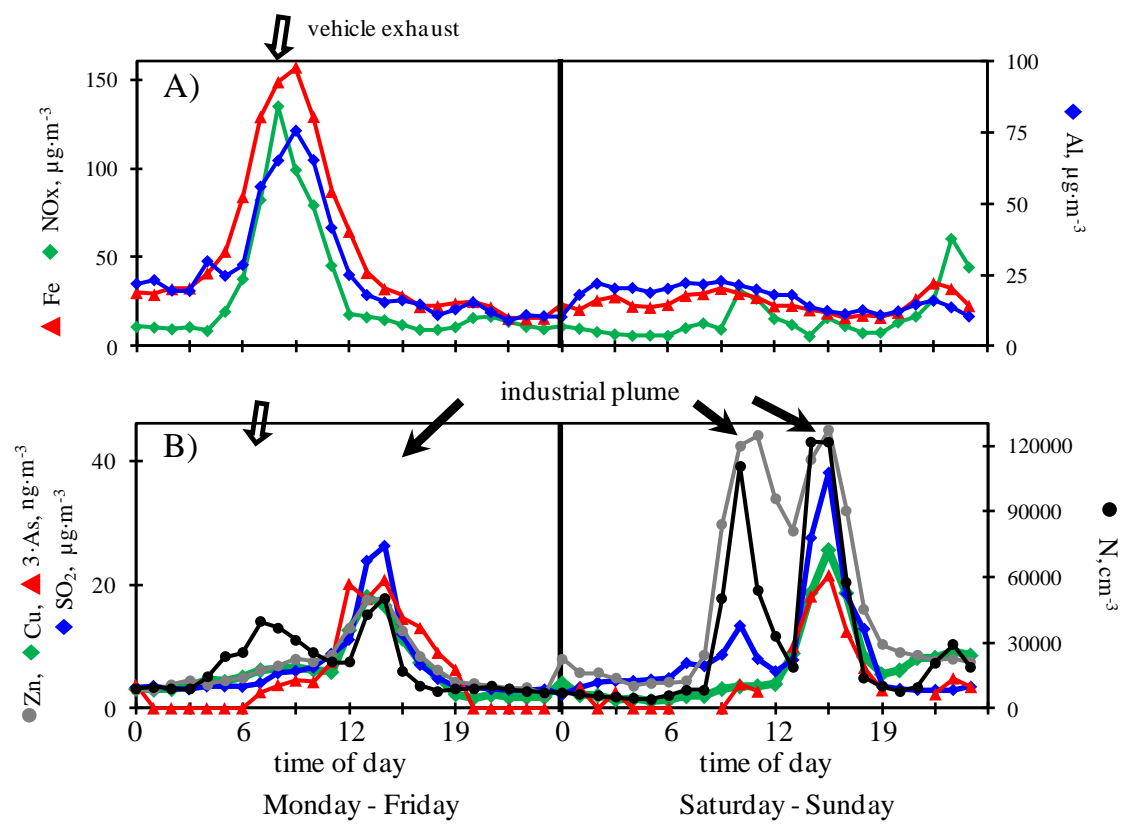


Figure 4

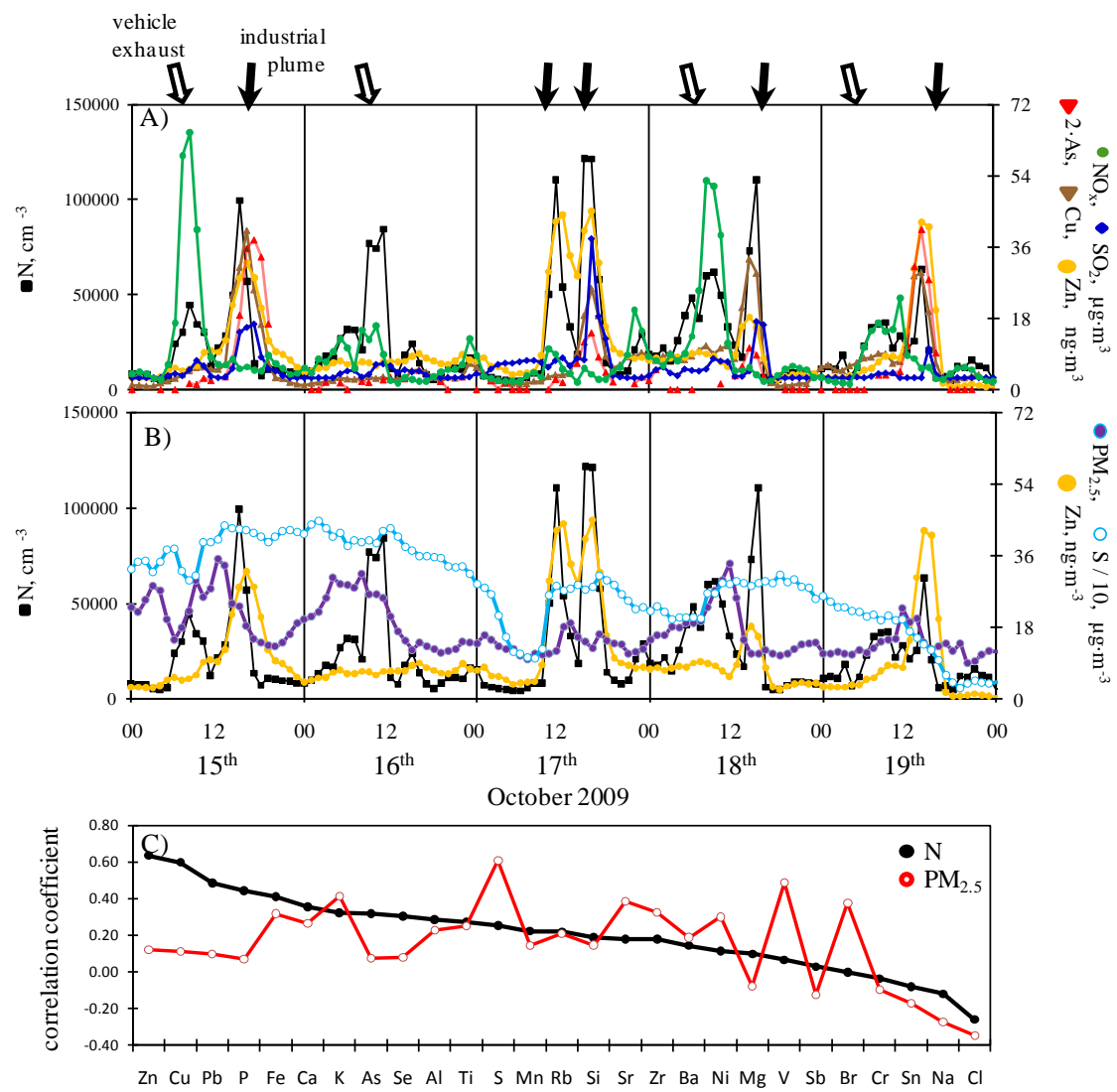


Figure 5

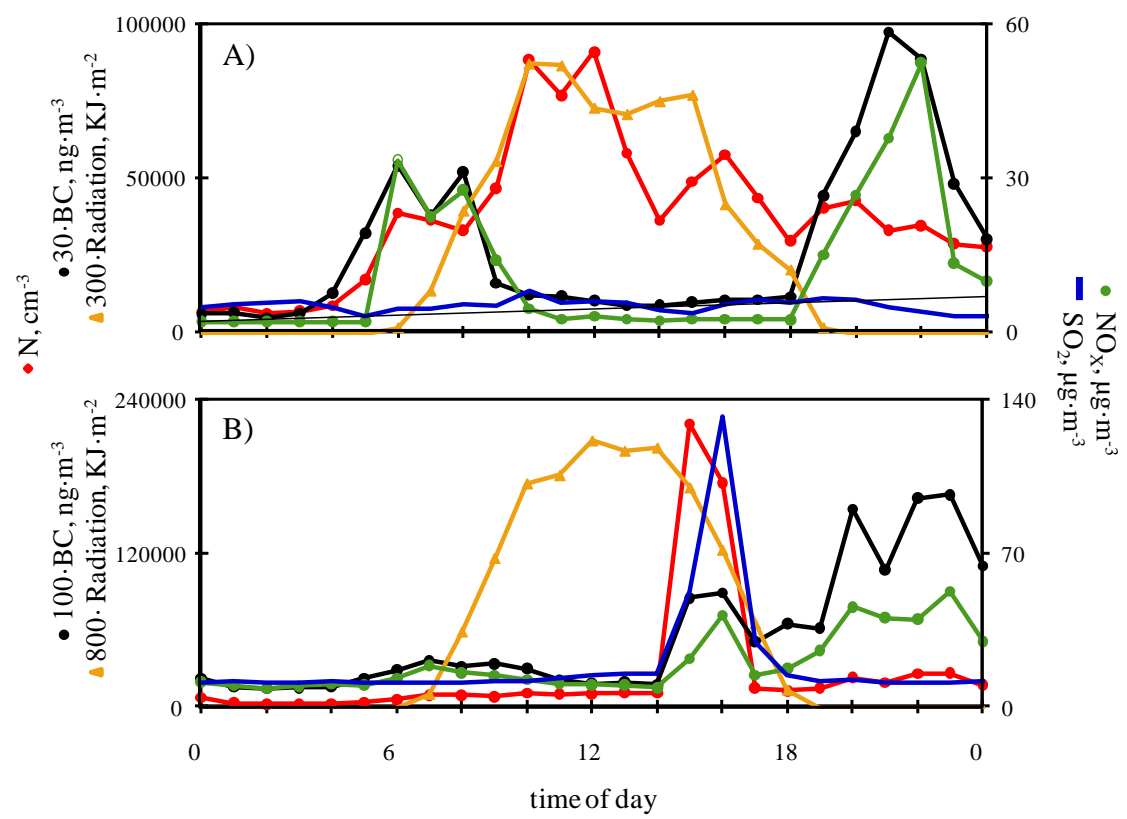


Figure 6

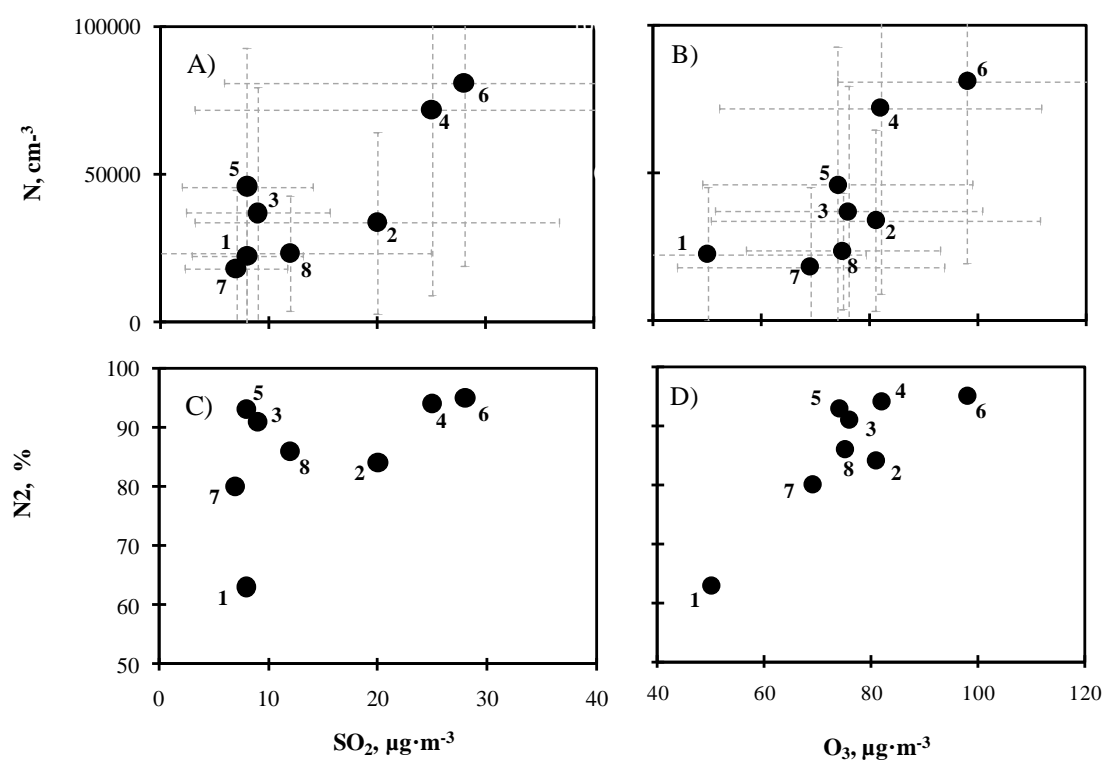


Figure 7

Mean contribution to N (16536 cm^{-3})

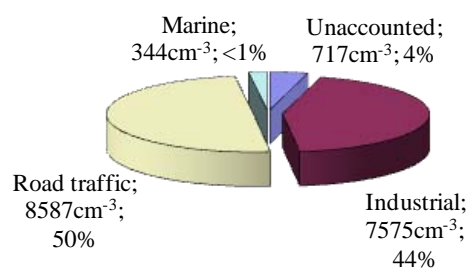


Figure 8

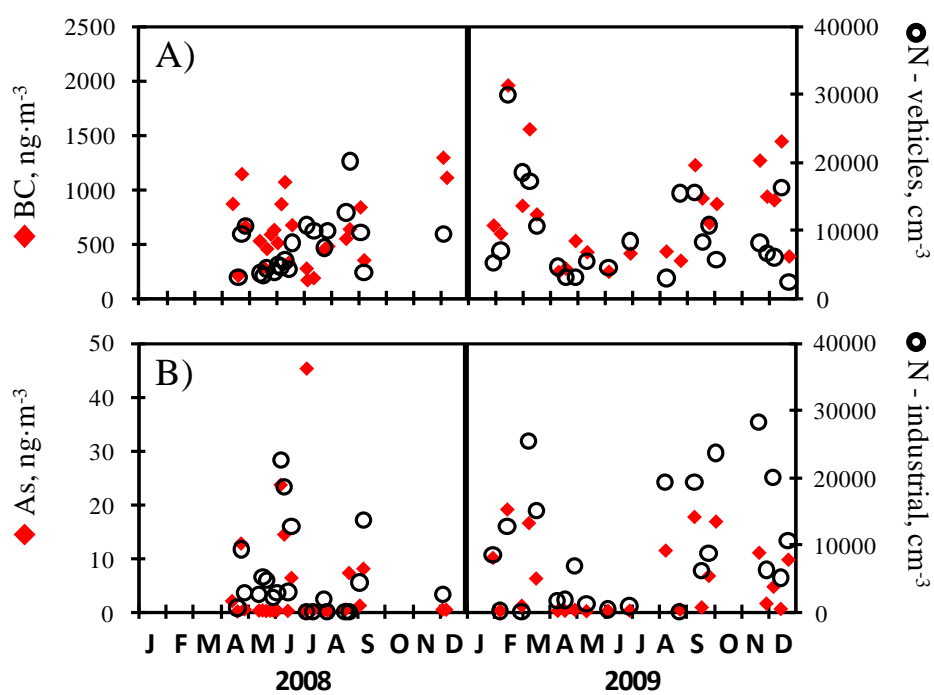


Figure 9

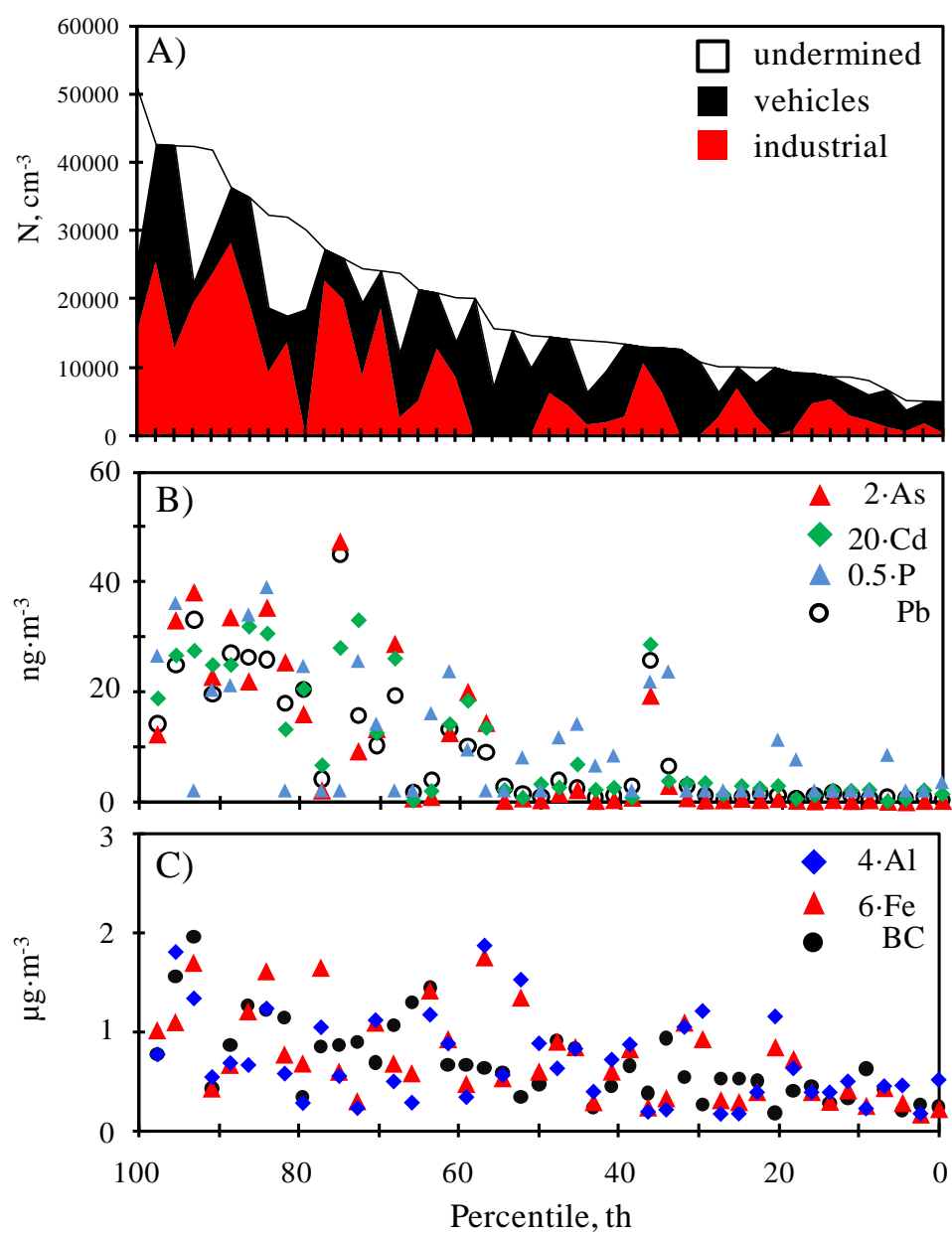


Figure 10

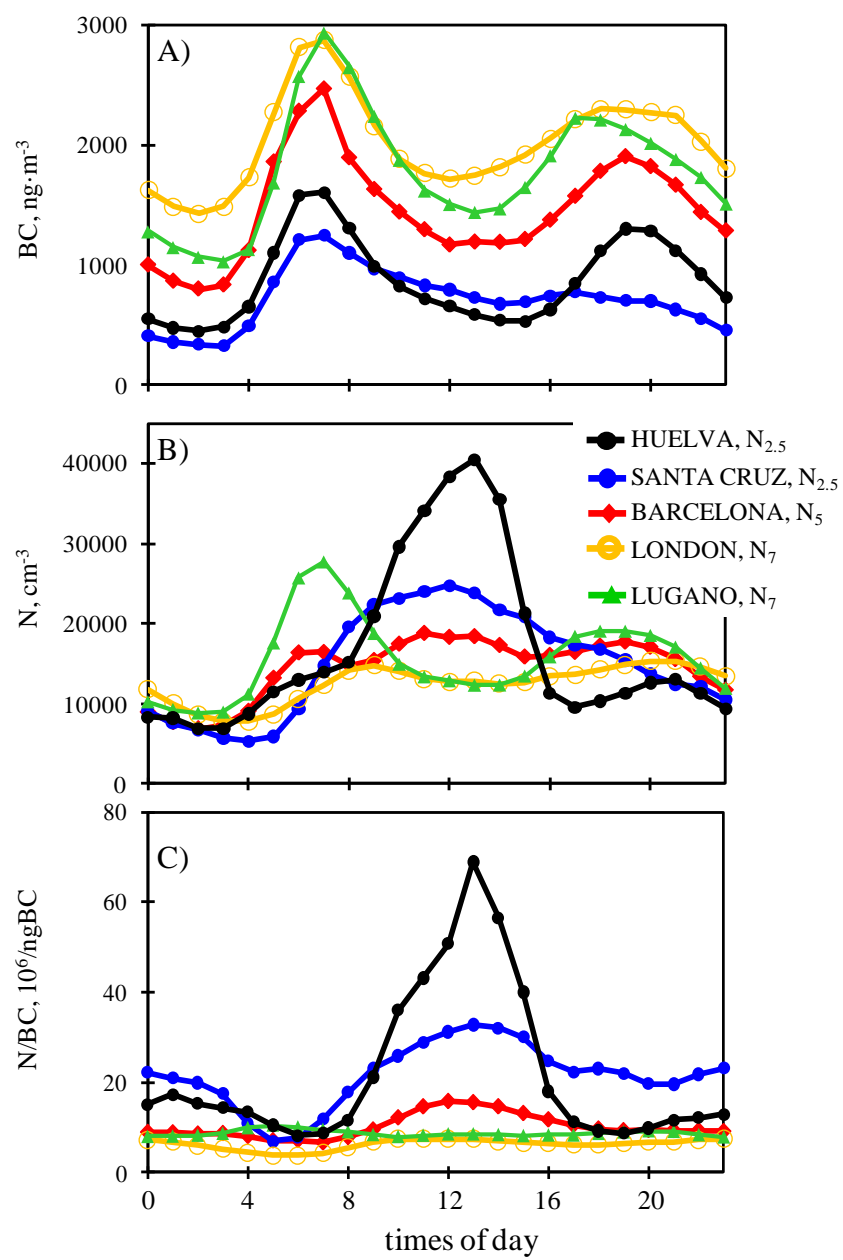


Figure 11



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE
Y MEDIO RURAL Y MARINO

